

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean René BERNARD

Ingénieur ESCIL

Licencié ès Sciences

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE CATALYSEURS

D'HYDROGENATION AU PLATINE

DEPOSE SUR POLYAMIDE 66

Soutenue le 27 Avril 1972 devant la Commission d'Examen

MM. S.J. TEICHNER Président

J.E. GERMAIN

M. PRETTRE

Y. TRAMBOUZE

J. CHAMBION

} Examineurs

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean René BERNARD

Ingénieur ESCIL

Licencié ès Sciences

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE CATALYSEURS D'HYDROGENATION AU PLATINE DEPOSE SUR POLYAMIDE 66

Soutenue le 27 Avril 1972 devant la Commission d'Examen

MM. S.J. TEICHNER Président

J.E. GERMAIN	}	Examineurs
M. PRETTRE		
Y. TRAMBOUZE		
J. CHAMBION		

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN.

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé.

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant.

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

<u>UNITES</u>	<u>DIRECTEURS</u>
U.E.R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. médicale Alexis-Carrel	M. le Professeur C. GIROD
U.E.R. médicale LYON-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE
U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN
U.E.R. de Biologie humaine	M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. d'Education Physique et Sportive	M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.
U.E.R. des Sciences Odontologiques	M. R. VINCENT
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R. de Physique	M. le Professeur M. DUFAY
U.E.R. de Chimie et Biochimie	M. le Professeur D. GAUTHERON
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. le Professeur R. FONTANGES
U.E.R. de Physique nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U.E.R. de Mécanique	M. le Professeur J. MATHIEU
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY
Institut Universitaire de Technologie 1	M. le Professeur B. POUYET
Institut Universitaire de Technologie 2	M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE.

A mes Parents

A Michèle

A Christiane et Jean-Christophe

AVANT PROPOS

Le présent travail a été effectué dans les laboratoires de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, à Villeurbanne.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur M. PRETTE, notre vive gratitude pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans ses laboratoires, mettant ainsi à notre disposition tous les moyens de mener à bonne fin notre travail.

Nous tenons tout particulièrement à remercier Monsieur S.J. TEICHNER, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon, de nous avoir reçu dans son service. Les conseils qu'il nous a donnés tout au long de ce travail et les nombreuses discussions que nous avons eues avec lui nous ont été précieux.

Cette étude a pu être conduite grâce à l'appui matériel de la Société Rhône Poulenc Textiles, à laquelle nous témoignons notre gratitude, en la personne de son Directeur de Recherches, Monsieur J. CHAMBION.

Monsieur DOMANSKI, Ingénieur, en nous guidant et nous conseillant, nous a permis de multiples contacts avec différents services de la Société, en particulier avec Monsieur ARSAC, Chef du Service de Microscopie Electronique. Leur aide nous a été précieuse.

Les multiples et amicales discussions que nous avons eues avec un grand nombre de personnes, et plus particulièrement Monsieur J. BOUSQUET, Monsieur HOANG VAN, et Monsieur F. FIGUERAS ont été pour nous une source d'enrichissement ; nous les remercions très vivement.

La collaboration des différents services de l'Institut de Recherches sur la Catalyse nous a été très utile et nous tenons à exprimer nos remerciements à leurs responsables et collaborateurs.

Notre très amicale sympathie va à nos camarades de laboratoire et en particulier à mon compagnon de travail, Monsieur B. VILLEMIN, pour le climat agréable qu'ils ont su créer et pour l'aide précieuse dont ils nous ont fait bénéficier.

Enfin, nous remercions Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN, ainsi que Monsieur Y. TRAMBOUZE, Directeur de Recherches au C.N.R.S. d'avoir accepté d'être Membres de notre Jury de thèse.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE CATALYSEURS D'HYDROGENATION AU
PLATINE DEPOSE SUR POLYAMIDE 66

<u>INTRODUCTION.....</u>	p 1
<u>I. TRAVAUX ANTERIEURS.....</u>	p 5
I - 1. Métaux déposés sur supports minéraux.....	p 5
I - 1.a) Relation entre l'activité catalytique et l'aire métallique.....	p 5
I - 1.b) Mécanismes réactionnels.....	p 7
I - 1.c) Sélectivités.....	p 8
I - 2. Métaux déposés sur polymères.....	p 10
I - 2.a) Métaux nobles et polymères en solution.....	p 11
I - 2.b) Métaux nobles déposés sur la soie.....	p 12
I - 2.c) Platine déposé sur différents polyamides.....	p 12
<u>II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</u>	p 15
II - 1. Matières premières.....	p 15
II - 1.a) Catalyseurs.....	p 15
II - 1.b) Réactifs.....	p 15
II - 2. Mesures d'activité catalytique.....	p 16
II - 2.a) Rappel bibliographique.....	p 16
II - 2.b) Description du réacteur à agitation.....	p 18
A. Circuit gazeux.....	p 18
B. Description du réacteur à agitation.....	p 19
II - 2.c) Méthodes analytiques.....	p 21
II - 2.d) Performances des réacteurs.....	p 22
A. Microréacteur différentiel.....	p 22
B. Réacteur à agitation.....	p 22
II - 3. Mesures des surfaces métalliques.....	p 24
II - 4. Techniques d'études physicochimiques des catalyseurs..	p 24
<u>III - PREPARATION DES CATALYSEURS ET LEURS PROPRIETES AVANT LA</u> <u>REDUCTION.....</u>	p 27
III - 1. Méthodes de dépôt du platine sur le nylon.....	p 27
III - 1.a) Catalyseur standard.....	p 27
III - 1.b) Préparation à temps d'imprégnation variable.....	p 28
III - 1.c) Préparation à concentration en platine variable.....	p 28

III - 2. Propriétés des solides non réduits.....	p 29
III - 2.a) Tests chimiques.....	p 29
III - 2.b) Analyse du chlore.....	p 30
III - 2.c) Etude par absorption I.R.....	p 31
III - 3. Conclusions.....	p 31
III - 4. Préparations spéciales.....	p 34
III - 4.a) Préparation à 25°C.....	p 34
III - 4.b) Préparation avec le dinitridodiammino- platine.....	p 34
III - 4.c) Préparations avec une solution d'éther....	p 34
<u>IV. ACTIVATION DES CATALYSEURS.....</u>	p 37
IV - 1. Méthode d'activation.....	p 37
IV - 2. Variations des propriétés du solide au cours de l'activation.....	p 38
IV - 2.a) Surface spécifique.....	p 38
IV - 2.b) Activité catalytique.....	p 38
IV - 2.c) Spectres de diffraction de rayons X et analyse magnétique.....	p 39
IV - 2.d) Analyse gravimétrique.....	p 40
IV - 2.e) Analyse du chlore et étude des individualités désorbées.....	p 41
IV - 2.f) Analyses viscosimétriques.....	p 43
IV - 3. Réduction en atmosphère inerte et conclusions.....	p 45
<u>V. MESURE DES SURFACES METALLIQUES.....</u>	p 49
V - A. Chimisorption sélective.....	p 49
V - A.1. Mise au point bibliographique.....	p 49
V - A.2. Description du procédé et mise au point.....	p 52
V - A.2.a) Tests préliminaires.....	p 54
V - A.2.b) Influence de la température.....	p 54
V - A.2.c) Influence du débit du gaz vecteur.....	p 55
V - A.2.d) Influence de la quantité de H ₂ injectée.....	p 55
V - A.3. Conclusions.....	p 56
V - B. Etude au microscope électronique.....	p 58
V - C. Conclusions.....	p 59

<u>VI. ETUDE COMPARATIVE DES ACTIVITES DE DIFFERENTS CATALYSEURS.....</u>	p 61
VI - 1. Hydrogénation du noyau aromatique.....	p 61
VI - 2. Hydrogénation du styrène.....	p 62
VI - 2.a) Evolution de l'activité au cours du temps.....	p 62
VI - 2.b) Influence de la diffusion.....	p 62
VI - 2.c) Activité de catalyseurs à temps d'imprégnation variable.....	p 63
VI - 2.d) Activité de catalyseurs à concentration variable de H_2PtCl_6 dans la solution d'imprégnation	p 64
VI - 2.e) Conclusions.....	p 65
VI - 2.f) Activité de catalyseurs issus de préparations spéciales.....	p 66
 <u>VII. ETUDE CINETIQUE DE L'HYDROGENATION DU STYRENE SUR UN CATALYSEUR</u>	
<u>STANDARD.....</u>	p 69
VII - 1. Influence de la température.....	p 69
VII - 2. Etude cinétique au-dessous de 160°C.....	p 69
VII - 2.a) Ordre par rapport au styrène.....	p 69
VII - 2.b) Ordre par rapport à l'éthylbenzène.....	p 70
VII - 2.c) Ordre par rapport à l'hydrogène.....	p 71
VII - 3. Etude cinétique au-dessus de 160°C.....	p 71
VII - 3.a) Ordre par rapport au styrène.....	p 71
VII - 3.b) Ordre par rapport à l'éthylbenzène.....	p 72
VII - 3.c) Ordre par rapport à l'hydrogène.....	p 73
VII - 4. Conclusions.....	p 74
 <u>VIII. PROPRIETES SELECTIVES DU PLATINE DEPOSE SUR POLYAMIDE 66.....</u>	p 77
VIII - 1. Hydrogénation sélective du styrène en éthylbenzène..	p 77
VIII - 2. Hydrogénation sélective du cyclopentadiène.....	p 79
VIII - 2.a) Résultats expérimentaux.....	p 80
VIII - 2.b) Conclusions.....	p 82
 <u>RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES.....</u>	p 87
 <u>BIBLIOGRAPHIE.....</u>	p 91

INTRODUCTION

Les catalyseurs métalliques occupent une place prépondérante dans l'industrie chimique organique et notamment en pétroléochimie. Des réactions très importantes sont ainsi réalisées sur les hydrocarbures, telles que le reforming catalytique, l'hydrocracking, les hydrogénations sélectives ou non.

Les métaux employés (Pd, Pt, Ni) sont généralement coûteux. La catalyse étant un phénomène de surface, il est intéressant d'obtenir une accessibilité maximum aux réactifs de la totalité du métal. Ce résultat est obtenu de manière satisfaisante en dispersant la phase active sur un support inerte.

Cependant, le support n'exerce pas seulement un rôle passif, mais entraîne aussi d'autres effets importants pour la catalyse. Les effets de support sont actuellement bien recensés, sinon bien connus ^(1, 2). Ils sont au nombre de cinq.

1) Contrôle de la taille des cristaux. C'est l'effet dispersant noté plus haut. Par exemple, les catalyseurs de reforming des hydrocarbures légers contiennent environ 0,5 % de platine déposé sur l'alumine. Le degré de dispersion du platine peut être proche de l'unité. Plus généralement, il est possible d'obtenir, avec de telles préparations, des tailles de grains de métal variant entre 10 et 300 Å. Le support empêche également le frittage du métal, qui se produirait nécessairement si le métal était utilisé pur.

2) Bifonctionnalité du système. Le support lui-même peut posséder une activité catalytique particulière. C'est ainsi que les catalyseurs de reforming des hydrocarbures légers sont bifonctionnels. Le platine a des propriétés déshydrogénantes, l'alumine des propriétés isomérisantes.

3° Contrôle de la morphologie des cristaux. L'utilisation d'un support peut conduire à une orientation préférentielle des cristaux métalliques, ce qui modifie évidemment les propriétés du catalyseur. Le nombre des atomes de métal se trouvant en position particulière dans le cristal (arêtes, angles, dislocations) peut être aussi changé par rapport au métal pur ⁽³⁵⁾.

4) Effet de contact. Il est possible que les atomes du métal en contact avec le support soient modifiés chimiquement par le support. La nouvelle phase créée peut posséder des propriétés catalytiques différentes de

celles du métal. Le support joue alors le rôle de promoteur électronique.

5) Effet Khoobiar. Cet effet a lieu quand une espèce réactive adsorbée (l'hydrogène atomique) migre du métal sur le support et réagit avec toute substance adsorbée sur le support. L'activité catalytique est alors non seulement reliée à la surface métallique, mais encore à la formation d'espèces réactives sur le métal, et à la migration de ces espèces sur le support (2).

Les supports les plus couramment utilisés sont des supports minéraux à grande surface spécifique, tels que des oxydes purs ou mixtes (Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, etc.) la ponce, le charbon actif et l'amiante.

En revanche, les supports organiques sont peu utilisés car ils ne résistent pas à des températures élevées et il est difficile de les obtenir dotés de grandes surfaces spécifiques. Cependant, la catalyse métallique sur support organique connaît actuellement un regain d'intérêt, eu égard à l'influence spéciale du support sur les propriétés catalytiques. Il semble que jusqu'à présent, deux types d'effet aient été mis en évidence, celui relatif au contrôle de la taille des cristaux métalliques et celui relatif au contact support-métal.

Lorsque l'espèce active est reliée au support organique par une liaison chimique bien définie (chélatation par exemple), le catalyseur organométallique est constitué d'une seule phase sans que la phase métallique apparaisse. L'effet 1 apparaît, car les centres actifs sont monodispersés et il est facile de contrôler l'espacement de ces centres actifs en faisant varier la structure du support organique (utilisation de phtalocyanines ou de polyphthalocyanines par exemple (3)). Si le catalyseur est un polychelate de propriétés bien définies, il est facile de mettre en évidence l'effet 4 en modifiant le type de métal contenu dans le polymère, la nature des coordinats entrant dans la fonction chelate, la nature du reste de la chaîne organique. Les propriétés catalytiques ne dépendent pas des propriétés semi-conductrices du solide, mais de l'état électronique du métal chelaté (3, 4). Cet état électronique est en relation non seulement avec la nature du métal utilisé, mais encore avec l'environnement organique du métal (5).

Ce genre de catalyse connaît un certain développement, aussi bien en recherche fondamentale qu'en recherche appliquée. En effet, en recherche fondamentale, elle est un bon moyen d'étudier des modèles simples, extrapolables à la catalyse enzymatique (6, 7). En recherche appliquée, les analogies avec la catalyse homogène par les complexes et avec la catalyse enzymatique laissent espérer de très bonnes sélectivités pour la catalyse par les polychelates (3). De plus, ce genre de catalyse ne présente pas les difficultés pratiques de la catalyse homogène, relatives à la séparation et au recy-

clage du catalyseur. C'est ainsi que des polycomplexes du rhodium sont utilisés industriellement ^(8, 9).

Une deuxième sorte de catalyse organométallique se produit lorsque le catalyseur est constitué de deux phases. L'une est le support organique, l'autre la phase métallique, dont l'apparition est généralement provoquée par une activation préalable. Si l'effet de dispersion en résulte alors, ce n'est pas le phénomène le plus recherché, car le contrôle de la dispersion du métal est beaucoup plus facile en utilisant un support minéral. En revanche, l'effet de contact métal-support devient prépondérant et peut facilement être mis en évidence par comparaison des propriétés du catalyseur organométallique avec les propriétés catalytiques de même métal à l'état pur. Cependant, les deux types de catalyse hétérogène organométallique mentionnés ci-dessus ne possèdent pas de frontière distincte car, dans le cas d'un métal déposé sur polymère par exemple, il est théoriquement et pratiquement difficile de réfuter l'existence de faibles quantités de métal chimiquement liées au support, quantités qui seraient au moins partiellement responsables des propriétés catalytiques.

Izumi et coll. étudiant les propriétés catalytiques du platine déposé sur la soie ⁽¹⁰⁾, du palladium déposé sur la soie ⁽¹²⁾ et du rhodium déposé sur la soie ⁽¹³⁾, mettent en évidence le rôle de cristallites métalliques dans le catalyseur mais ne peuvent démontrer que l'activité catalytique provient uniquement de ces cristallites.

Harrison et Rase ⁽¹⁴⁾ travaillant avec le platine déposé sur différents polyamides, ne peuvent fournir aucune indication sur l'état du platine, parce que celui-ci se trouve en faibles quantités sur le support et est bien dispersé. L'effet de support est alors particulièrement important puisque l'hydrogénation du benzène sur ces catalyseurs peut conduire à la formation du cyclohexène et du cyclohexane, avec des sélectivités en cyclohexène pouvant atteindre 50 %.

Avec des catalyseurs métalliques sur supports minéraux conventionnels, la formation d'intermédiaires insaturés à partir de l'hydrogénation de composés aromatiques n'a pu être détectée que rarement ^(15, 16) et jamais sur des catalyseurs au platine. L'effet de support provoqué par l'emploi de polyamides entraîne donc un changement dans les propriétés de sélectivité du platine.

Alors que Harrison et Rase ⁽¹⁴⁾ se sont attachés à comparer les activités catalytiques de différents polyamides platinisés, il nous a paru intéressant d'étudier le plus sélectif de ces catalyseurs, à savoir le platine déposé sur nylon 66.

Après un rappel des travaux antérieurs et la description des techniques expérimentales, un chapitre traite de la préparation des catalyseurs utilisés.

L'étude de l'activation du nylon platinisé est ensuite abordée et, après avoir mis au point une méthode de mesure des surfaces métalliques, il est tenté d'établir une corrélation entre les aires métalliques et les activités catalytiques.

Les activités catalytiques dans l'hydrogénation du styrène de différents solides sont comparées et les différences constatées sont interprétées. Il est alors procédé à une étude cinétique de la réaction.

Enfin, les propriétés sélectives du platine déposé sur nylon 66 sont examinées, d'abord dans l'hydrogénation du styrène, ensuite dans l'hydrogénation du cyclopentadiène.

CHAPITRE I

TRAVAUX ANTERIEURS

I - 1. METAUX DEPOSES SUR SUPPORTS MINERAUX

Les catalyseurs supportés sont généralement préparés par imprégnation du support par une solution saline ou par coprécipitation du support et de la phase active. Dans la plupart des cas, une réduction par l'hydrogène est ensuite nécessaire pour faire apparaître une phase métallique et en conséquence une activité catalytique.

I - 1.a) Relation entre l'activité catalytique et l'aire métallique

Une activité catalytique reliée à l'aire spécifique globale d'un catalyseur supporté n'a théoriquement aucun sens. De nombreux auteurs se sont attachés à relier l'activité catalytique à la surface métallique. Celle-ci est mesurée en général par des méthodes physico-chimiques (microscopie électronique, diffraction des rayons X) ou, plus fréquemment par chimisorption sélective de gaz tels que l'hydrogène, l'oxyde de carbone, l'oxygène et certains composés sulfurés. MULLER a passé en revue et comparé les avantages et inconvénients de ces diverses méthodes ⁽¹⁷⁾.

Dans de nombreux cas, il a été montré que l'activité catalytique est directement proportionnelle à l'aire métallique. ABEN et coll. ⁽¹⁸⁾ étudiant l'hydrogénation du benzène sur le platine, le palladium et le nickel déposés sur la silice, l'alumine, la silice-alumine et la silice magnésienne, trouvent que, pour chaque métal, l'activité ramenée à l'unité d'aire métallique est indépendante de la dispersion du métal et de la nature du support. Ce résultat concernant l'hydrogénation du benzène est corroboré par de nombreux autres travaux ^(19, 20, 21). La constance de l'activité par site actif a été vérifiée par POLTORAK et coll. ^(22 à 26) pour de nombreuses réactions catalysées par le platine : échange hydrogène - deutérium, hydrogénations de l'hexène 1, du cyclohexène, du benzène et de l'alcool allylique, déshydrogénation du cyclohexane et de l'isopropanol, hydrogénolyse du cyclopentane. D'autres réactions obéissent à ce schéma, comme l'oxydation sur le platine de l'hydrogène et du gaz sulfureux ⁽²⁷⁾, l'aromatisation du triméthyl 1-1-3 cyclohexane en métaxylène sur le platine ⁽²⁸⁾, la méthanation de l'oxyde de carbone sur le nickel ⁽²⁹⁾, l'hydrogénation du cyclopropane sur un platine

dont le degré de dispersion varie de 0,000039 à 0,73 ⁽³⁰⁾. Ces résultats montrent que, pour une réaction et un métal donnés, l'activité ramenée à l'unité d'aire métallique est constante et indépendante du degré de dispersion du métal et de la nature du support. Les effets de contact provoqués par le support sont donc négligeables.

Cependant, d'autres expériences ne conduisent pas aux mêmes conclusions : l'hydrogénolyse du n-butane en méthane et propane, l'isomérisation du cis-butène en trans-butène dépendent de la proportion de l'alumine dans une silice-alumine supportant le platine ⁽³¹⁾. La sélectivité du platine dépend de l'état de dispersion et de la nature du support dans des réactions telles que l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane ⁽³²⁾, l'échange hydrogène-deutérium dans le paraxylène ⁽³³⁾ et le benzène ⁽³⁴⁾ et enfin l'hydrogénolyse du néopentane ⁽³⁵⁾. Ces anomalies se produisent lorsque le métal est très dispersé.

Pour GERMAIN ⁽²⁸⁾, ces divergences peuvent s'expliquer par des effets purement texturaux : certains cristallites de métal enfouies dans les micropores du support sont accessibles à l'adsorbat et sont donc compris dans la mesure de l'aire métallique, mais ces cristallites restent inaccessibles aux réactifs hydrocarbonés. TRAMBOUZE et coll. ⁽³⁶⁾ supposent l'existence d'un transfert de charges entre le platine et les sites oxydants du support. Dans ces deux cas, pour que l'effet supposé soit sensible, il est nécessaire que la taille des cristallites métalliques soit très petite ($< 40 \text{ \AA}$) de manière à ce qu'elles puissent effectivement être enfouies dans les micropores du solide, (1er cas) ou que la plus grande partie des atomes de métal soit en contact à la fois avec le support et les réactifs (2ème cas).

BOUDART ^(2, 35) propose de classer les réactions dépendant de la dispersion du métal et du support en réactions exigeantes ou sensibles à la structure et les autres en réactions faciles ou insensibles à la structure. L'existence de cristallites de petite taille (autour de $25 \text{ \AA}$) favorise l'apparition d'atomes métalliques en position particulière dans le cristallite ^(34, 37). Ces atomes possèderaient des propriétés d'adsorption et de catalyse différentes de celles de l'ensemble du cristal métallique.

En résumé, la constance du nombre de sites actifs présents par unité de surface de métal a été vérifiée dans de nombreux cas. Cependant, quelques exceptions ont été rencontrées. Elles peuvent s'expliquer par un effet textural du support dans le cas des réactions généralement faciles, ou dans le cas des réactions exigeantes par un effet de contact de support (promoteur électronique) ou enfin par des particularités structurales du métal réduit.

I - 1.b) Mécanismes réactionnels

Les cinétiques et mécanismes réactionnels des hydrogénations d'hydrocarbures insaturés en présence des métaux déposés sur support minéraux présentent de nombreux points communs.

En ce qui concerne l'hydrogénation des oléfines entre 0 et 100°C, l'ordre partiel par rapport à l'hydrogène est généralement égal à l'unité, quelquefois inférieur, mais toujours positif ^(38, 39). Dans le même domaine de températures, l'ordre partiel par rapport à l'oléfine est nul et quelquefois négatif ^(38, 39). Cependant, pour des températures croissantes, l'ordre par rapport à l'éthylène croît pour atteindre l'unité vers 160°C ^(40, 41). Les mécanismes proposés ^(38, 39) rendent compte de la forte adsorption de l'oléfine et de la faible adsorption de l'hydrogène : l'oléfine adsorbée fortement réagit avec l'hydrogène adsorbé de manière dissociative (mécanisme de HORIUTI-POLANYI) ou avec l'hydrogène de la phase gazeuse (mécanisme de TWIGG-RIDEAL). Etant données les propriétés de chimisorption de l'hydrogène sur les métaux et le fait que l'ordre partiel par rapport à l'hydrogène est quelquefois compris entre 0 et 1, le mécanisme de HORIUTI-POLANYI (avec adsorption compétitive de l'hydrogène) semble plus probable.

L'hydrogénation des composés aromatiques suit des lois analogues à celles des oléfines. Les ordres partiels sont nuls pour l'hydrocarbure et voisin de un pour l'hydrogène ^(38, 39). Des travaux récents ont permis de donner une forme mathématique à la loi cinétique. Pour ABEN et coll. ⁽¹⁸⁾, l'hydrogénation du benzène à 100°C sur le platine, le palladium et le nickel suit la loi :

$$V = k_0 \frac{k_{H_2} P_{H_2}}{1 + k_{H_2} P_{H_2}}$$

avec des pressions partielles de benzène comprises entre 0,2 et 0,4 atm et des pressions partielles d'hydrogène comprises entre 4 et 50 atm. Lorsque l'hydrogénation se fait dans de plus grands domaines de température et de pression des réactifs, la loi cinétique devient plus complexe et fait intervenir une inhibition par le produit de la réaction ^(42, 43). Le benzène et l'hydrogène sont adsorbés sur les mêmes sites du catalyseur, le premier plus que le second. La diminution de la vitesse de la réaction, constatée à partir de 160°C, est due à la diminution de l'adsorption des deux réactifs, et les ordres cinétiques deviennent de plus en plus élevés.

La théorie des multiplets de BALANDIN ⁽⁶⁰⁾ requiert une adsorption du benzène en six points sur les faces octaédriques d'un métal possédant une

structure cristalline à face centrée. Cette adsorption est suivie de l'addition simultanée de six atomes d'hydrogène, pour former du cyclohexane. Cette théorie doit être écartée, car elle exclut la possibilité de formation d'intermédiaires insaturés, dont la présence a cependant été quelquefois démontrée ^(15, 16). De plus, bien que l'arrangement cristallographique du fer ne corresponde pas à la structure du noyau aromatique, ce métal hydrogène le benzène.

Le mécanisme généralement admis aujourd'hui ⁽³⁹⁾ est identique au mécanisme de HORIUTI-POLANYI pour l'hydrogénation de l'éthylène : le benzène est adsorbé sur le catalyseur par transfert d'électrons ; l'addition graduelle d'hydrogène atomique provenant de la surface du catalyseur forme une série d'espèces adsorbées : C_6H_6 , C_6H_7 , C_6H_8 , C_6H_9 , C_6H_{10} , C_6H_{11} et enfin C_6H_{12} qui est le produit de la réaction. Ce mécanisme a été confirmé par les travaux de BLOCK ⁽⁴⁴⁾. Celui-ci travaillant sur la déshydrogénation du cyclohexane sur le platine, à des taux de conversion extrêmement bas, a mis en évidence, par spectrométrie de masse l'existence de cyclohexène, de cyclohexadiènes et de radicaux semi-hydrogénés parmi les produits de la réaction.

I - 1.c) Sélectivités

Pour deux réactions successives $A \rightarrow B \rightarrow C$, la sélectivité peut être définie de deux manières :

a) la sélectivité exprimée en pourcentage, qui rend mieux compte de la composition des produits obtenus

$$S \% = \frac{\text{Vitesse formation de B} \times 100}{\text{vitesse formation de B} + \text{vitesse formation de C}}$$

b) la sélectivité exprimée en rapport, plus maniable pour les interprétations théoriques

$$Sr = \frac{\text{vitesse formation de B}}{\text{vitesse formation de C}}$$

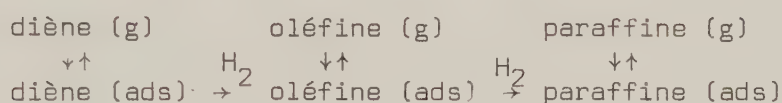
Les deux définitions sont utilisées dans cette étude.

Dans le cas d'hydrogénations successives d'hydrocarbures à fonctions insaturées multiples, la sélectivité dépend du type de métal utilisé comme catalyseur. L'emploi de supports tels que $BaSO_4$, SiO_2 , $CaCO_3$ ne modifie pas la sélectivité du métal pur ⁽⁷⁵⁾.

D'après WELLS ⁽⁴⁵⁾, la sélectivité décroît suivant la séquence Pd, Rh, Pt, Ru, Ur, Ir. Le nickel s'intercale dans cette séquence entre Pd et Rh ^(75, 76). Le palladium et le nickel sont généralement employés pour la catalyse sélective de réactions d'hydrogénations successives.

Un métal donné est d'autant moins sélectif que les fonctions insaturées sont peu différenciées. Mais lorsque le diène est conjugué, la sélectivité est meilleure, car le diène est adsorbé plus fortement que l'oléfine ^(39, 76).

L'hydrocarbure saturé est formé directement à partir du diène plutôt que par hydrogénation de la monooléfine. C'est la conclusion à laquelle parviennent de nombreux auteurs, comme YOUNG et coll. ⁽⁷⁷⁾, LEBEDEV ⁽⁷⁸⁾, BOND ⁽³⁸⁾ et WELLS ⁽⁴⁵⁾. L'hydrogénation du diène se fait donc suivant le schéma :



Le diène est adsorbé préférentiellement et recouvre presque complètement la surface catalytique.

MAUREL ⁽⁷⁵⁾ a comparé les sélectivités du palladium, du nickel et du platine pour les hydrogénations du cyclooctadiène 1-5 et de l'hexyne 2. L'adsorption compétitive favorise le diène ou l'acétylénique sur tous les métaux. Ceux-ci diffèrent entre eux par les vitesses relatives des étapes d'adsorption-désorption et d'hydrogénation. L'adsorption-désorption est lente devant l'hydrogénation sur le platine et est rapide au contraire sur le palladium et le nickel. La sélectivité initiale du palladium et du nickel peut être obtenue sur le platine en travaillant sous faible pression, tandis que sous forte pression, le palladium et le nickel perdent leur sélectivité et donnent les mêmes résultats que le platine à pression normale.

FREIDLIN ⁽⁷⁶⁾ a étudié l'hydrogénation du pentadiène 1-4 sur différents métaux. La réaction opérée dans les mêmes conditions sur Pd, Ni, Rh et Pt conduit aux produits suivants (tableau I).

TABLEAU I

Composition des produits de réaction
(en % molaire) dans l'hydrogénation du pentadiène 1-4

produits de réaction	Catalyseurs			
	Ni	Pd	Rh	Pt
Pentène 1	63	62	48	54
cis-pentène 2	8	12	4	2
trans-pentène 2	20	23		
n pentane	9	3	45	44

Les mêmes observations sont valables pour l'hydrogénation du cyclopentadiène. Cette réaction a été étudiée dans un réacteur statique par FREIDLIN et coll ⁽⁷⁹⁾ sur les noirs de platine et de palladium. Sur le palladium, la courbe de vitesse de réaction montre une nette cassure après l'addition de 1 mole d'hydrogène par mole de cyclopentadiène, la 2e mole est additionnée plus lentement, alors que sur le platine, un tel effet n'apparaît pas. Le palladium est très sélectif, le platine ne l'est pas.

Un brevet britannique ⁽⁸⁰⁾ utilise le nickel sur support de sépiolite. Après la consommation d'une mole d'hydrogène par mole de cyclopentadiène, le mélange obtenu a la composition pondérale suivante : cyclopentadiène 21,5 %, cyclopentène 57 % et cyclopentane 21,5 %, soit une sélectivité en cyclopentène de 73 %.

En ce qui concerne l'hydrogénation du styrène, la formation de l'éthylbenzène est favorisée avec le nickel ^(81, 82). Il en est de même pour le palladium. Le platine est moins sélectif et il peut conduire à un mélange d'éthylbenzène et d'éthylcyclohexane ou à l'éthylcyclohexane ⁽⁸³⁾.

En conclusion, la sélectivité dépend des vitesses relatives des étapes d'adsorption-désorption et d'hydrogénation. La réduction des deux doubles liaisons se fait directement à partir du diène, car ce composé est adsorbé beaucoup plus fortement que l'oléfine. Le nickel et le palladium sont des catalyseurs sélectifs, alors que le platine ne l'est pas.

I - 2. METAUX DEPOSES SUR POLYMERES

Il est très difficile de différencier nettement la catalyse pour les polycomplexes des métaux de celle des métaux déposés sur polymère. R. LINARTE LASCANO ⁽⁴⁶⁾ a étudié les propriétés catalytiques hydrogénantes de l'ion PdCl_2^{2-} fixé à une résine anionique. Selon les conditions opératoires, le centre actif, qui est PdCl_2^{2-} , peut se transformer en palladium métallique, actif lui aussi. Plusieurs brevets ⁽⁴⁷⁾ font mention de catalyseurs résine-métal, mais l'espèce active n'est pas identifiée et peut être aussi bien métallique que ionique ou complexée. Dans tous les cas, il est extrêmement difficile de définir exactement la nature du site actif.

Pour fixer des limites à cette étude, il n'est traité que des catalyseurs pour lesquels une activation est nécessaire, opération qui fait apparaître en principe un métal à l'état de valence zéro. Ceci exclut donc les catalyseurs organo-métalliques à une seule phase, tels que les polychélates.

I - 2.a) Métaux nobles et polymères en solution

Des polymères en solution ont été utilisés par DUNWORTH et NORD ⁽⁴⁸⁾. Ces polymères, tels que l'acétate de polyvinyle, le polyméthacrylate de méthyle, le polyacrylate de méthyle et surtout l'alcool polyvinyle, maintiennent le métal à l'état colloïdal dans la solution. Ces catalyseurs sont préparés par addition d'une solution de polymère à une solution dans le même solvant du sel métallique. Le mélange le plus souvent utilisé est le mélange chlorure palladeux-alcool polyvinyle dans l'eau. Le palladium est réduit par l'hydrogène à 25°C ou peut être réduit par le polymère lui-même. Dans les deux cas, les clichés de microscopie électronique sont identiques et révèlent l'existence de cristallites de métal d'un diamètre moyen de 700 Å. Ces catalyseurs sont capables de réduire les groupements nitro, les noyaux aromatiques, les fonctions aldéhydes et cétones et les liaisons éthyléniques. La vitesse de réduction du nitrobenzène en aniline, mesurée dans un réacteur statique en phase liquide, est maximum lorsque le catalyseur contient 4 % de palladium et elle est indépendante de la quantité de réactif organique présent dans le réacteur. Si le catalysat est soumis à une ultracentrifugation, la fraction la plus légère recueillie est la plus active par unité de masse de palladium. La taille moyenne des particules de palladium de cette fraction est de 90 Å, ce qui montre que l'activité catalytique est reliée à l'aire métallique.

TYURENKOVA et coll. ^(49 à 58) ont repris ces travaux en les étendant à d'autres polymères, tels que le polyacrylonitrile, le nylon, le polyéthylènetéréphthalate. Ces deux derniers polymères forment avec le palladium des catalyseurs moins actifs que les autres, mais ceci n'est pas étonnant, car ils sont insolubles dans les solvants utilisés. Les activités catalytiques n'étant pas ramenées à l'unité de surface active, toute comparaison des propriétés de différents catalyseurs ne peut donner lieu à une interprétation théorique. Ces catalyseurs possèdent les mêmes propriétés que ceux de DUNWORTH et NORD ⁽⁴⁸⁾ et ils sont particulièrement sélectifs dans l'hydrogénation de produits acétyléniques en produits oléfiniques. Estimant qu'il existe une interaction métal-polymère, TYURENKOVA ^(51, 58) suppose que, sous l'influence des groupements polaires du polymère, le nuage électronique du métal est déformé, ce qui peut entraîner un changement dans le mécanisme de la réaction. Cependant, pour KOBOZEV ⁽⁶¹⁾, des études des propriétés d'adsorption du platine déposé sur polymères ne montrent pas d'effets notables des polymères sur l'activité du platine. Les polymères utilisés sont le polycapron, des polycarbonates et des copolymères de la phénolphtaléïne et de l'acide téréphthalique.

I - 2.b) Métaux nobles déposés sur la soie

IZUMI et coll. (10, 11, 12, 13) ont élaboré et étudié des catalyseurs au palladium, au platine et au rhodium déposés sur la soie.

Le catalyseur palladium-soie (11, 12) est obtenu par imprégnation de la soie par une solution de PdCl_2 à l'ébullition et réduction du chélate par l'hydrogène à 80°C. Le catalyseur est placé dans un réacteur statique, en suspension dans une solution aqueuse du réactif. Cette masse de contact est capable d'effectuer les hydrogénations asymétriques de doubles liaisons, et les hydrogénations de groupements des aldéhydes, nitriles, nitro, reliés à un noyau aromatique. Des spectres d'absorption I.R. sur la soie pure, le catalyseur non réduit et le catalyseur réduit permettent d'affirmer que les groupements NH , OH , COOH et CONH de la fibre entrent en jeu dans la formation d'un chélate avec le chlorure palladeux. Après la réduction du chélate par l'hydrogène, les liaisons chélates sont brisées et la soie retrouve sa forme originale. Des clichés de diffraction de rayons X révèlent la présence du palladium métallique dans le catalyseur réduit. IZUMI et coll. (12) en déduisent qu'une partie du palladium est assemblée en petits cristallites et que l'autre partie est arrangée régulièrement sur les fibres. Les mêmes conclusions ont été tirées pour un catalyseur au palladium déposé sur le nylon 6 (12).

HARADA et coll. (59) ont signalé les possibilités d'hydrogénations asymétriques par le palladium déposé sur la cellulose et sur le coton, sans en tirer de conclusions.

Les catalyseurs rhodium-soie (13) possèdent des propriétés similaires à celles des catalyseurs palladium-soie. Il en est de même pour les catalyseurs au platine déposé sur la soie (10). Tous ces catalyseurs sont particulièrement actifs pour l'hydrogénation des groupements nitro, mais ils sont inactifs pour l'hydrogénation des noyaux aromatiques. D'après IZUMI (12), la structure caractéristique du support est responsable des propriétés d'hydrogénation asymétrique de ces catalyseurs.

I - 2.c) Platine déposé sur différents polyamides

S'inspirant des travaux de IZUMI et coll., HARRISON et RASE (14) eurent l'idée de déposer du platine sur différents polyamides, dont les propriétés sont plus connues que celles de la soie.

Le catalyseur est préparé par imprégnation des fibres de nylon par l'acide chloroplatinique en solution aqueuse à l'ébullition. Après filtration, lavage et séchage, le catalyseur est placé dans un réacteur dynamique différentiel et activé in situ par un courant d'hydrogène. La réaction test choisie est l'hydrogénation du benzène en phase gazeuse. A côté de la

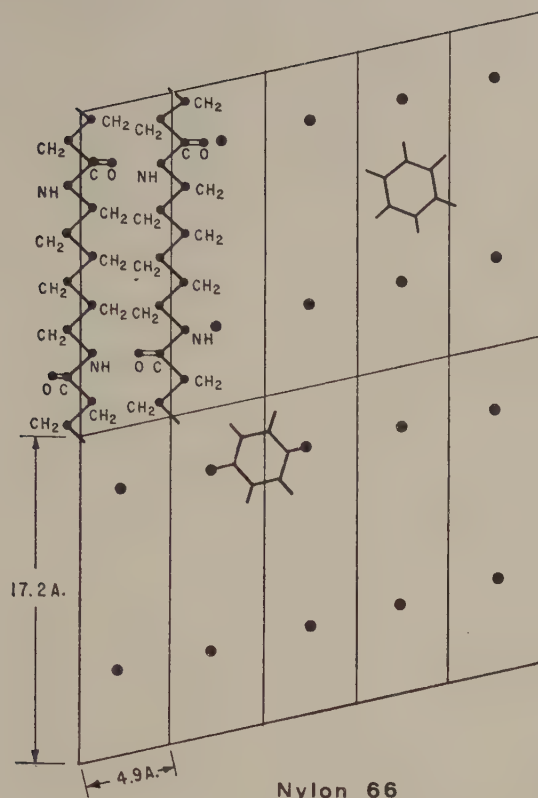
formation de cyclohexane, le platine sur nylons 66, 6 et 610 catalyse la formation des quantités non négligeables de l'intermédiaire partiellement hydrogéné, le cyclohexène. Le nylon 3 platinisé est actif, mais il ne se forme que du cyclohexane. Pour le nylon 66 platinisé, la loi cinétique de la réaction est la suivante :

$$v = k \cdot P_{\text{benzène}}$$

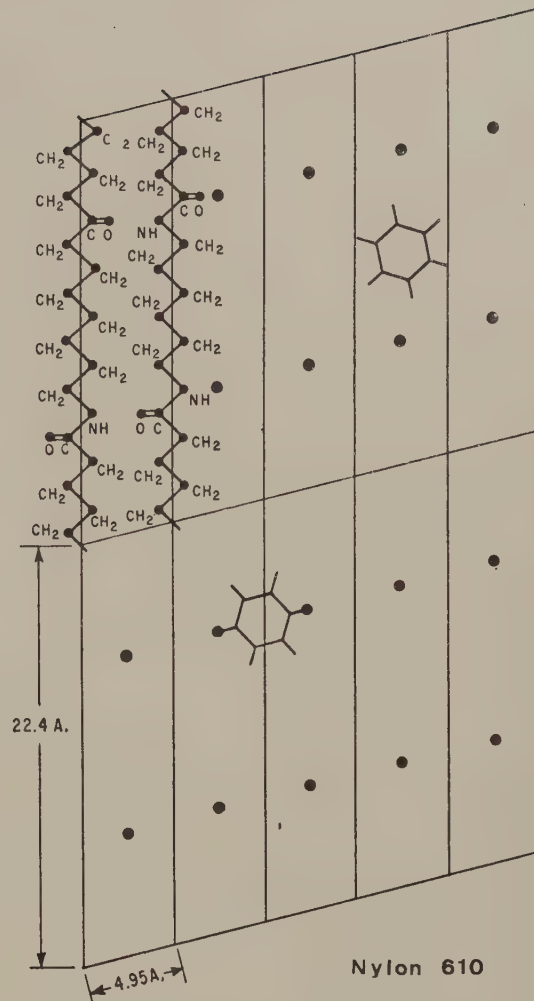
Ceci indique une forte adsorption de l'hydrogène et une faible adsorption de l'hydrocarbure. Les catalyseurs métalliques à support minéral se comportent différemment (paragraphe I - 1.b). D'autre part, l'activité catalytique spécifique n'est pas en relation avec la quantité de platine contenu dans le catalyseur.

Une étude physicochimique ne donna aucun renseignement sur le catalyseur, à cause de la faible quantité de métal déposé. Comme IZUMI ⁽¹²⁾, HARRISON et RASE ⁽¹⁴⁾ supposent que le chlorure de platine forme un complexe avec les groupements amides à la surface du nylon, ce complexe étant probablement détruit au cours de l'activation du catalyseur. Il en résulte que les atomes de platine sont atomiquement dispersés sur la surface du nylon et sont répartis de manière régulière sur les groupements amides, suivant l'arrangement cristallin du polymère. HARRISON et RASE ⁽¹⁴⁾ pensent que l'espacement particulier des atomes de platine impose au benzène une adsorption en deux points au lieu de six comme le prévoit la théorie des multiplets de BALANDIN ⁽⁶⁰⁾. La figure 1 illustre cette interprétation (les points noirs représentent les atomes de platine). Ainsi, il est rendu compte du fait que l'adsorption du benzène est faible (limitée à deux points au lieu de six) et la présence d'intermédiaires insaturés est expliquée. Les résultats obtenus avec les nylons 66, 6 et 610 sont semblables car leurs structures cristallines se ressemblent et ont approximativement les mêmes espacements réticulaires. Au contraire, le nylon 3 possède une densité plus élevée en groupements amide que les autres nylons. Une adsorption multiple est donc rendue possible.

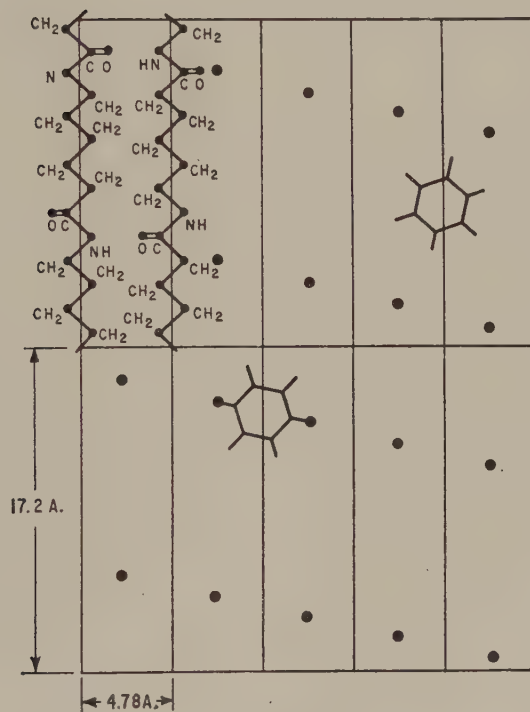
Il faut cependant remarquer que cette interprétation est sujette à caution, car elle s'appuie sur la théorie de BALANDIN, qui est en contradiction avec certains faits expérimentaux (paragraphe I - 1.b).



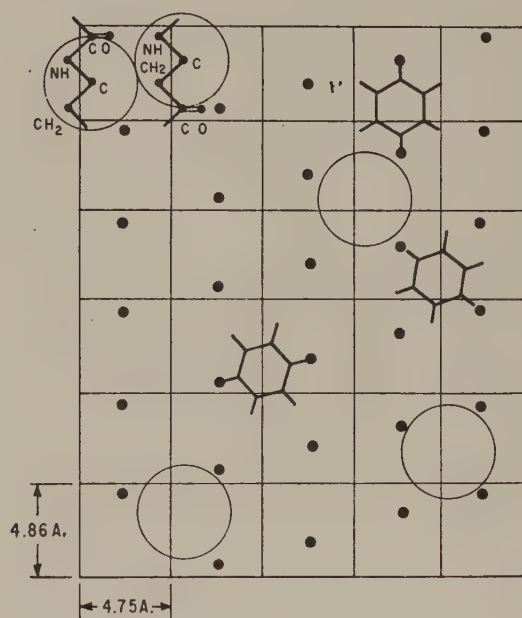
Nylon 66



Nylon 610



Nylon 6



Nylon 3

Figure 1 : Configuration du benzène sur les nylons platinisés, d'après HARRISON et RASE (14).

Les points noirs représentent les atomes de platine.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II - 1. MATIERES PREMIERES

II - 1.a) Catalyseurs

Le nylon 66 a été fourni par la Société Rhône Poulenc Textiles (Rhodiaceta). Il se présente sous la forme de grains, obtenus par broyage à la température de l'azote liquide de nylon fondu, et tamisage. Leur granulométrie est comprise entre 0,1 et 0,2 mm. La surface spécifique de ces grains, mesurée par l'adsorption du krypton ⁽⁷²⁾, est de 0,13 m²/g, alors que leur surface spécifique apparente est de 0,05 m²/g (surface calculée en assimilant les grains à des sphères). La faible différence entre ces deux valeurs montre que les grains de nylon employés ne sont pas poreux.

Le nylon 66 utilisé contient 0,7 % en moles d'acide acétique, qui sert de stabilisant thermique. Aucune autre charge n'est incluse dans le polymère. Un examen spectrographique d'émission d'arc U.V. montre que le nylon contient des quantités insignifiantes d'impuretés métalliques. L'analyse du chlore par radioactivation indique que le polymère contient moins de 5 p.p.m. de chlore.

Le platine a été fourni par les Comptoirs Lyon-Alemand, Louyot et Cie. Il se présente sous la forme d'acide chloroplatinique en cristaux de très grande pureté. L'examen spectrographique d'émission d'arc U.V. des nylons platinisés réduits et non réduits, montre que les impuretés métalliques sont en très faibles quantités. De faibles traces de palladium et de plomb (entre 10 et 100 p.p.m.) ont été ainsi décelées.

II - 1.b) Réactifs

Les gaz (H₂ et N₂) sont fournis par la Société l'Air Liquide. Ils sont purifiés par passage sur du catalyseur R. 3. 11 au cuivre réduit de la B.A.S.F. qui élimine l'oxygène et sur un tamis moléculaire 5 A qui retient l'eau. Les teneurs finales en O₂ et H₂O sont comprises entre 5 et 10 p.p.m. en volume.

Le benzène, de pureté 99,94 % (Research Grade) a été fourni par les Etablissements Phillips Pétroleum 66. Le styrène (99,0 %) est un produit Fluka et est stabilisé par l'addition de 1 % de paratertiobutylpyrocatechol.

Le cyclopentadiène est obtenu par distillation du dicyclopentadiène (produit Fluka, qualité technique) et est conservé à -20°C pour éviter la dimérisation.

II - 2. MESURES D'ACTIVITE CATALYTIQUE

II - 2.a) Rappel bibliographique

Une étude cinétique exhaustive d'une réaction catalytique en présence d'une masse de contact solide présente quelques difficultés dues au phénomène de transfert de masse et de gradient de température à travers le lit catalytique. Or, l'information cinétique recherchée tout d'abord est celle concernant le régime chimique de la réaction catalytique, c'est-à-dire l'ordre réactionnel total et les ordres partiels, l'influence des produits de la réaction et enfin, l'énergie d'activation de la réaction.

Deux types de réacteurs sont en principe utilisés dans ce but : réacteurs statiques et réacteurs dynamiques.

Les réacteurs statiques, permettent d'atteindre l'ordre initial partiel et global de la réaction ainsi que l'ordre global et partiel au cours du temps⁽⁶²⁾. Ce dernier peut être différent de l'ordre initial (au temps zéro) si, pendant la réaction, se manifestent des effets perturbateurs (autoinhibition ou autoaccélération par les produits de la réaction). La détermination de l'ordre initial global et partiel avec le réacteur statique est cependant délicate, car la vitesse initiale qui conduit à l'ordre initial est assez difficilement accessible. De plus, les conditions de fonctionnement d'un réacteur statique sont très éloignées de celles d'un réacteur industriel. En effet, dans le réacteur statique, le système réactionnel évolue constamment pendant la durée de la réaction, depuis l'état des réactifs purs au commencement de la réaction jusqu'à l'état des produits de la réaction sensiblement purs à la fin de la réaction. Enfin, si les propriétés intrinsèques du catalyseur évoluent pendant la réaction, la mesure de la vitesse au cours du temps n'a plus aucune signification.

Le fonctionnement d'un réacteur dynamique de laboratoire s'approche au contraire de celui d'un réacteur industriel par le fait qu'un état stationnaire est également réalisé dans celui-ci. Lorsque le taux de conversion est faible - ceci étant réalisé avec une quantité importante de réactifs (débit important), donc avec un faible temps de contact - la vitesse initiale peut être déterminée de manière très satisfaisante.

Lorsque le taux de conversion est important - ce qui est réalisé avec un faible débit des réactifs - c'est-à-dire que lorsqu'il est du même ordre de grandeur que dans un réacteur industriel, il risque de se produire

alors un gradient de concentration des produits de la réaction à travers le lit catalytique. C'est notamment dans les toutes premières couches du solide que le taux de conversion est le plus important et que la différence des températures est la plus élevée. L'effet catalytique global est un effet moyen.

Ce problème a d'abord été résolu par SCHWAB ⁽⁶³⁾ qui assurait une agitation suffisante entre les réactifs et le catalyseur. TEMKIN ⁽⁶⁴⁾ et BORESKOV ⁽⁶⁵⁾ ont proposé une solution générale qui garantit l'homogénéité du mélange réactionnel en phase gazeuse. Le réacteur comporte une pompe de recirculation qui assure un débit élevé des réactifs à travers le réacteur. Comme cette pompe est placée en parallèle avec le réacteur, le temps de contact est défini par le débit total qui peut être plusieurs fois plus faible que le débit de recirculation.

A l'état stationnaire, lorsque le débit de recirculation des gaz est suffisamment élevé devant le débit total, le gradient de concentration en partenaires de la réaction à travers le lit catalytique devient négligeable, même pour des taux de conversion élevés. Ce type de réacteur est appelé réacteur dynamique à agitation parfaite ou encore réacteur dynamique sans gradient de concentration.

Plusieurs dispositifs ont été employés pour assurer la recirculation. Une bibliographie très exhaustive de tous les systèmes a été présentée par BUTT ⁽⁶⁶⁾. Il est mentionné ici pour mémoire que le thermosiphon peut être utilisé dans le cas des réactions sous pression élevée. D'autres auteurs préconisent l'agitation du catalyseur dans un panier tournant. Néanmoins, il est fait appel le plus souvent aux pompes qui assurent un débit important du mélange gazeux à travers le lit catalytique. Ces pompes sont du type à diaphragme ou à piston, ou encore à turbine. La plupart du temps, les pompes à piston sont réalisées en verre Pyrex et leur durée de vie est limitée. Enfin, elles sont souvent sensibles à la perte de charge.

La figure 2 représente les taux de conversion des différents types de réacteur dynamique. Dans le cas du réacteur intégral, le taux de conversion à la base du lit catalytique est évidemment nul et il peut devenir très élevé (à la limite 100 %) à la sortie du réacteur. Lorsque l'épaisseur du lit catalytique est faible, l'on a affaire au microréacteur différentiel dont le taux de conversion est toujours très faible (quelques pour cent). Il est évident que le problème de transfert de masse et de gradient de température ne se pose pas pour ce réacteur dynamique qui permet ainsi d'accéder au régime chimique d'une conversion. Mais son fonctionnement, du fait d'un taux

réduit de la conversion, est très éloigné de celui d'un réacteur industriel où un taux élevé est toujours recherché. Enfin, dans le réacteur sans gradient de concentration, le taux de réaction n'augmente que de quelques pour cent après passage sur le lit catalytique, grâce à la recirculation, mais le taux global peut être très élevé (à la limite 100 %).

L'activité spécifique d'un catalyseur (vitesse spécifique de réaction) est définie par le nombre de moles de produits de réaction apparaissant par unité de temps et par unité de masse du catalyseur. Le nombre de moles n de produit sortant du réacteur par seconde est égal à

$$n = \frac{d}{22400} \times \frac{P_E}{760}$$

d : débit total en cm^3/sec .

P_E : pression partielle du produit de la réaction, en torr.

Ce nombre n , rapporté à la masse du catalyseur m (en grammes), fournit l'activité ou la vitesse spécifique de réaction v (en moles/sec/g).

$$v = \frac{d}{22400} \times \frac{P_E}{760} \times \frac{1}{m}$$

Avec le réacteur à agitation, il est facile de calculer directement la vitesse de réaction en se servant de cette expression. Dans le cas du micro-réacteur différentiel, qui ne permet d'accéder qu'à la vitesse initiale de la réaction, celle-ci est déterminée par extrapolation à temps de contact nul (débit infini).

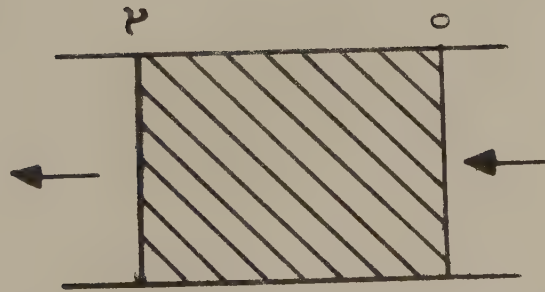
II - 2.b) Description du réacteur à agitation

II - 2.b) A - Circuit gazeux

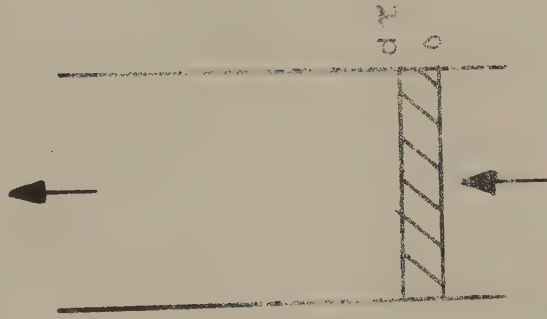
Le schéma du circuit gazeux est représenté sur la figure 3. Les gaz H_2 et N_2 contenus dans les bouteilles sous pression sont détendus à 1 bar au moyen de manomètres à double détente M. Deux régulateurs de débit D (Ets Brooks, n° 8 743) munis de compte-tours, permettent d'obtenir un débit gazeux à pression atmosphérique. L'un ou l'autre gaz, ou le mélange des deux, peuvent être introduits dans le circuit par le robinet R_1 . L'étalonnage des régulateurs de débit permet d'obtenir immédiatement le débit désiré avec la pression partielle d'hydrogène désirée, car avec ce dispositif, les débits des deux gaz sont additifs.

Le mélange gazeux passe ensuite sur deux pièges P (paragraphe II - 1.b) qui ont pour effet de réduire les teneurs en O_2 et en H_2O (entre 5 et

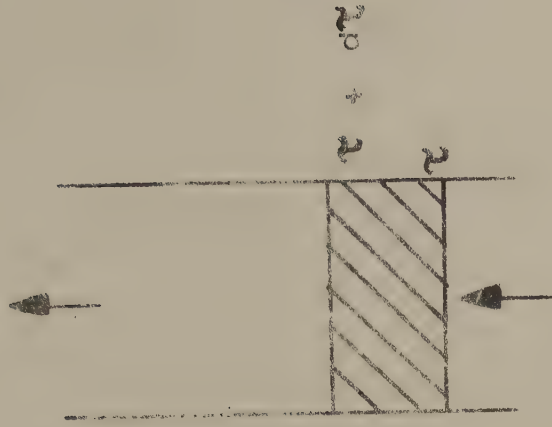
Réacteurs dynamiques



a) Réacteur
intégral



b) Microréacteur
différentiel



c) Réacteur sans
gradient

FIGURE 2

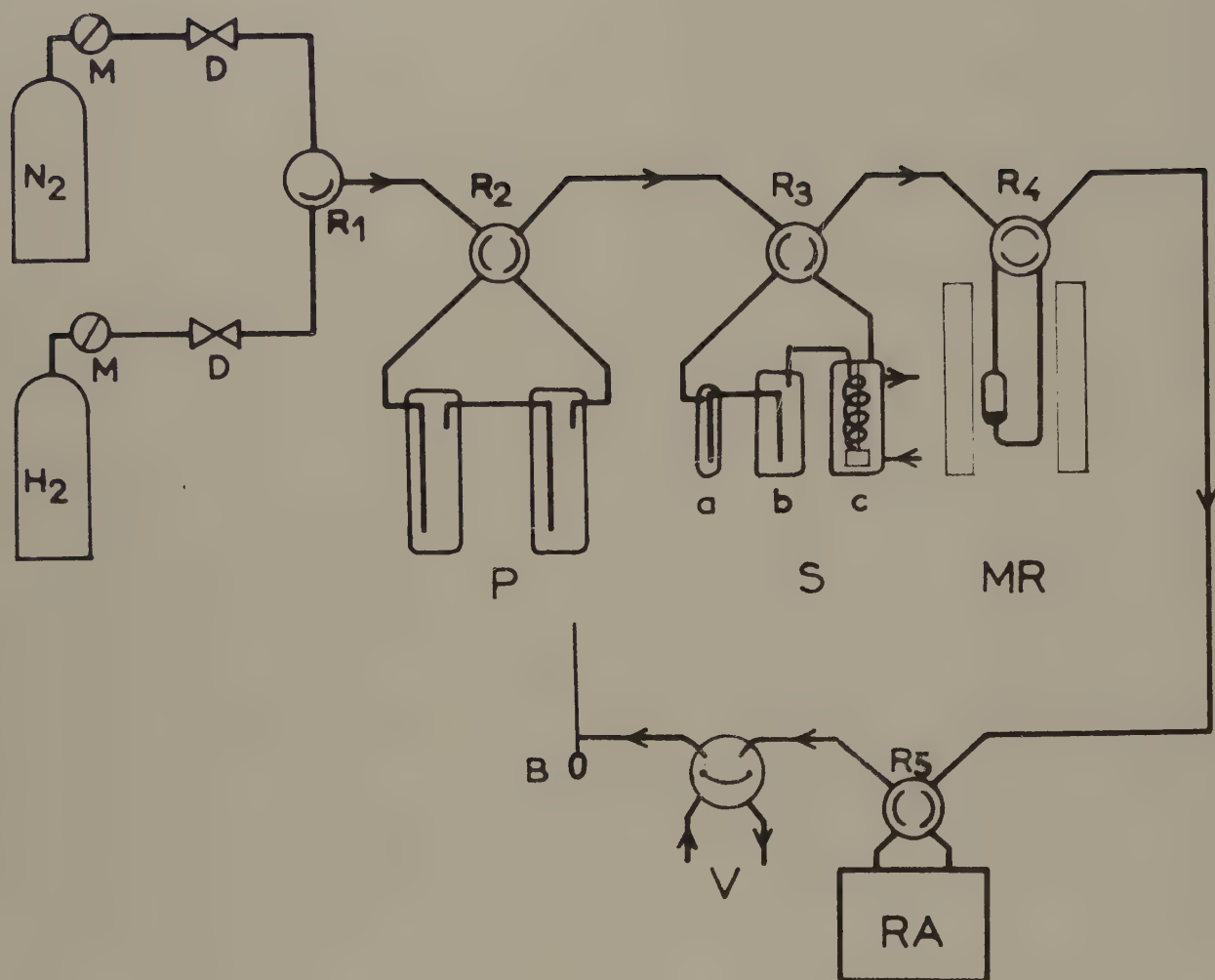


Figure 3: - Circuit gazeux

D: régulateur de débit; R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 : robinets; P: pièges;
 S: saturateur; M.R : microréacteur différentiel; RA : réacteur à
 agitation; V : vacuo d'injection à 0 mm Hg; B: périmètre de la B.

10 p.p.m.).

Un saturateur S charge par barbotage le mélange gazeux d'une pression partielle constante d'hydrocarbure à hydrogéner. Ce saturateur peut être court-circuité à l'aide d'un robinet R_3 et il est muni d'un flacon antiretour a et d'un barboteur b dont la température est supérieure d'une vingtaine de degrés à celle du condenseur c. La pression partielle de l'hydrocarbure est ajustée à la valeur désirée par condensation à la température du condenseur c. Cette température est obtenue par la circulation d'un mélange eau-glycol thermorégulé par un thermostat à circulation Jouan permettant d'obtenir des températures de 30° à 100°C. Pour obtenir des températures comprises entre 0 et 30°C, le thermostat est refroidi par un serpentín dans lequel circule un mélange réfrigérant eau-glycol provenant d'un congélateur. La circulation de ce mélange est commandée par le thermomètre à contact du thermostat.

Tout le circuit en aval du saturateur S est chauffé au-dessus de 100°C par des cordons chauffants pour éviter la condensation des hydrocarbures. Les robinets en aval du saturateur S sont tous à boisseau en téflon et ne comportent pas de graisse, de manière à ce qu'ils puissent être eux-mêmes chauffés.

Après le saturateur est placé un microréacteur différentiel MR à faible taux de transformation, qui peut être court-circuité par le robinet R_4 . Ce microréacteur permet de faire des mesures rapides d'activité catalytique et de comparer les résultats obtenus avec ceux du réacteur à agitation.

Enfin, le mélange réactif passe dans le réacteur à agitation RA qui peut être court-circuité lorsque le microréacteur fonctionne. Les partenaires de la réaction sont ensuite analysés par injection dans un chromatographe au moyen d'une vanne à six voies V. Le débit des gaz est mesuré après la vanne v avec un débitmètre à bulle B.

II - 2.b) B - Description du réacteur à agitation

Pour le réacteur sans gradient utilisé, le fait saillant réside dans la pompe à recirculation qui n'est pas en verre pyrex, mais en métal et téflon qui empêche le contact des gaz réactionnels avec le métal. C'est une pompe sans piston qui n'est pas sensible à la perte de charge.

Le schéma de la pompe ⁽⁶⁷⁾ est montré sur la figure 4. Les deux soufflets en téflon A et B sont actionnés par de l'air comprimé sous une pression de 2 kg/cm².

Lorsque l'air comprimé est dirigé dans la cavité contenant le soufflet A, celui-ci se rétracte et force les gaz réactionnels à passer à

travers les valves. Mais en même temps, le soufflet B se dilate et un volume égal de gaz réactionnels est admis à travers la valve b'. Dans la période suivante l'air comprimé est dirigé dans la cavité contenant le soufflet B et les opérations sont inversées. La distribution cyclique de l'air comprimé dans les deux cavités A et B est assurée par une électrovanne à 4 voies asservie électroniquement.

La figure 5 montre le schéma général du réacteur, la pompe de recirculation et le réacteur lui-même étant placé à l'intérieur d'un thermostat à air afin d'éviter la condensation des produits organiques employés. Le volume du soufflet dilaté est de 70 cm^3 alors que celui du soufflet rétracté est de l'ordre de 7 cm^3 . Le volume total de la boucle est de 350 cm^3 .

Les cavités contenant les soufflets sont protégées de toute variation brusque de la pression (lorsque l'électrovanne s'ouvre) au moyen de contrôleurs de pression (régulateurs de débit) placés à mi-chemin entre l'électrovanne et la pompe).

Pour un volume maximum du soufflet de 70 cm^3 , le débit de la pompe est d'environ 500 l/h pour une fréquence de 60 cycles/mn. La fréquence la plus élevée réalisée avec la pompe est de 100 cycles/mn, ce qui correspond à un débit de 850 l/h. Cette limitation est due à l'inertie du système.

Le thermostat à air dans lequel se trouve la pompe peut être chauffé jusqu'à 130°C afin d'éviter la condensation des partenaires de la réaction. Au-delà, le téflon subit la déformation plastique. Cette température limite est suffisante pour la plupart des opérations avec les réactifs organiques. L'air actionnant les soufflets est de même préchauffé dans le thermostat.

Un robinet C à trois voies rend possible un prélèvement du mélange en vue de l'analyse. Ce prélèvement peut être effectué avant ou après le lit catalytique. Le schéma en bas de la figure 5 montre que la pompe est branchée en parallèle avec le réacteur, construit en verre pyrex. Ce réacteur est placé dans un deuxième thermostat indépendant du premier. Le contrôle et la régulation des températures s'effectue au moyen de thermocouples chromel-alumel et de régulateurs proportionnels à sonde de platine.

Le système décrit est simple et robuste. La pompe fonctionne dans notre laboratoire depuis 3 ans et elle est utilisée avec succès par d'autres laboratoires, tels que celui de BOUDART ^[73]. Les réactifs sont en contact uniquement avec le téflon et le verre pyrex. La puissance de la pompe dépend seulement de la pression d'air comprimé nécessaire à la faire fonctionner. De ce fait, elle tolère des pertes de charge importantes. Le système thermostatique nécessaire du fait de la faible volatilité des partenaires de la

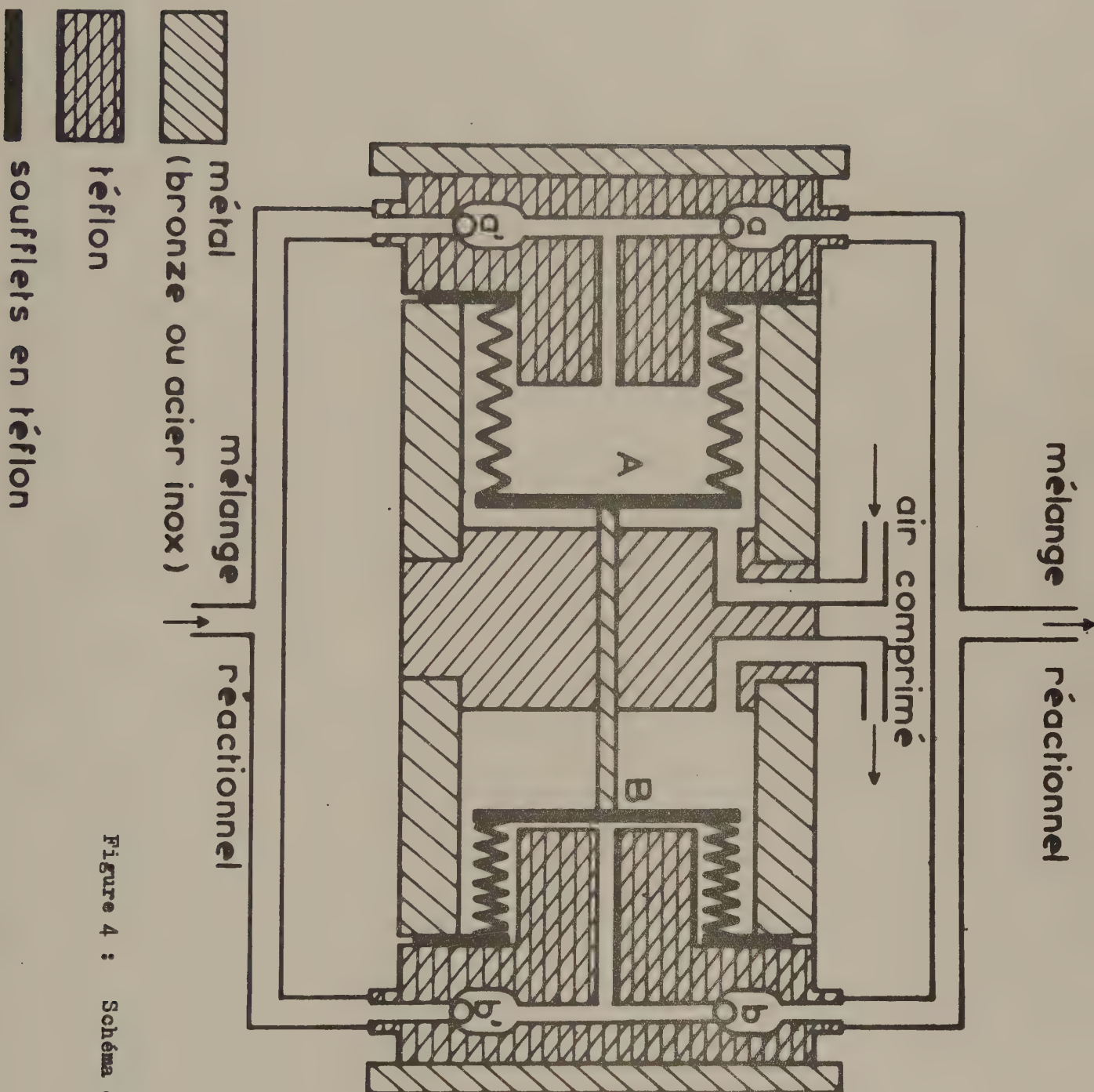


Figure 4 : Schéma de la pompe

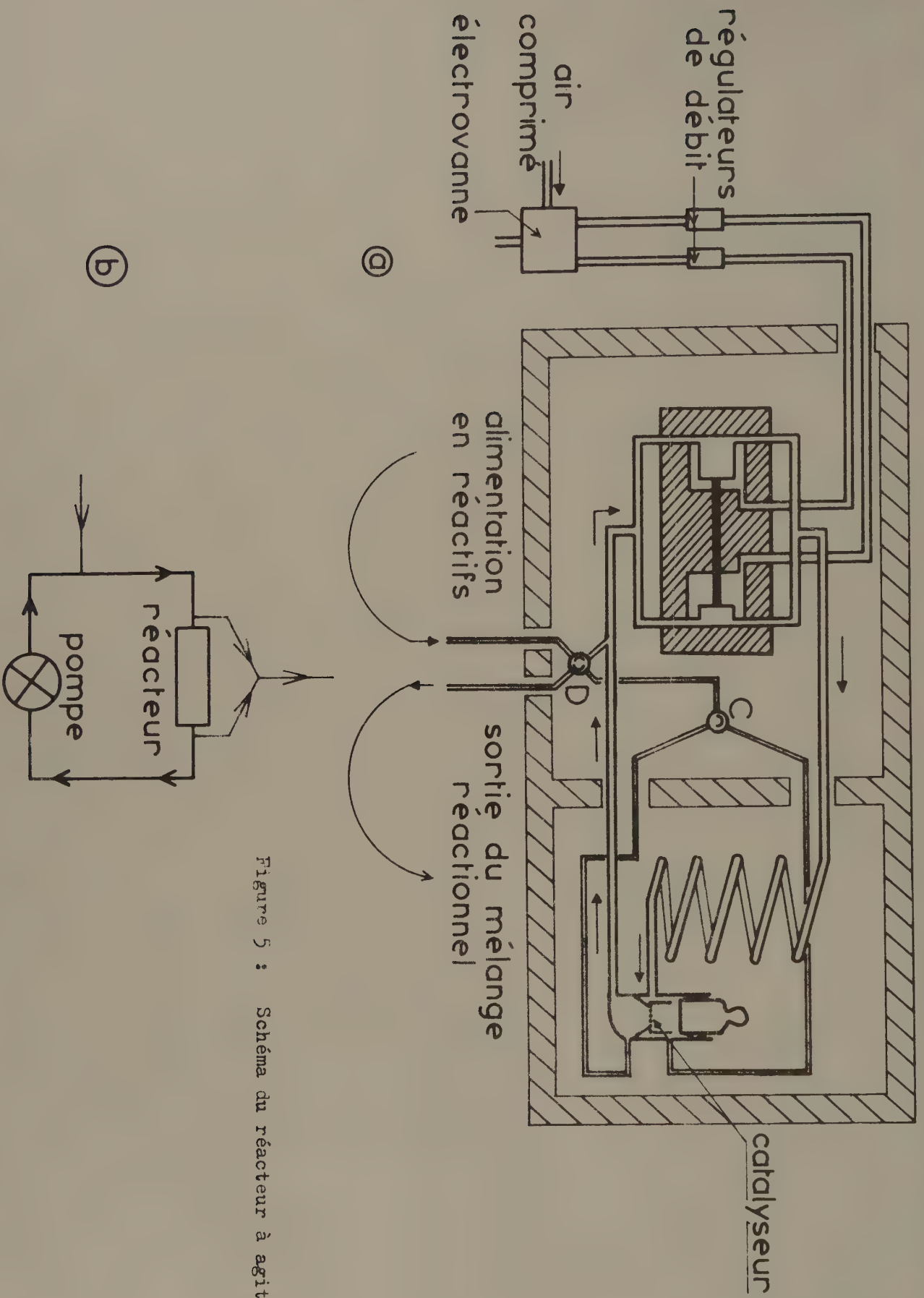


Figure 5 : Schéma du réacteur à agitation

réaction (hydrocarbures de C_5 à C_8), qui ne peut être employé avec les pompes à piston en pyrex constitue un avantage additionnel de notre système.

II - 2.c) Méthodes analytiques

L'analyse des partenaires de la réaction est effectuée par chromatographie en phase vapeur. L'appareil utilisé est un chromatographe à ionisation de flamme de marque Varian-Aerograph, modèle HI-FI III 1200. Le gaz vecteur est l'argon.

Pour l'hydrogénation du benzène en cyclohexène et cyclohexane, une colonne de 2 m remplie de chromosorb 6 AW imprégné de 20 % de carbowax 20 M, chauffée à 60°C suffit à séparer le mélange.

La même colonne chauffée à 120°C a servi à séparer les produits d'hydrogénation du styrène.

Enfin, pour l'hydrogénation du cyclopentadiène, une colonne de 0,60 m de chromosorb W 45/60 à 20 % de diméthylsulfolane maintenue à 30°C a servi à séparer le cyclopentadiène, le cyclopentène et le cyclopentane.

Il a été vérifié que, dans tous les cas, la réponse du détecteur est linéaire. Les temps de rétention des différents hydrocarbures étant inférieurs ou égaux à 6 mn, la hauteur du pic est proportionnelle à la quantité injectée.

Pour différents hydrocarbures, lorsque cette condition est vérifiée, la réponse du détecteur à ionisation de flamme est proportionnelle à la masse molaire de l'hydrocarbure et inversement proportionnelle au temps de rétention ⁽⁶⁸⁾. Connaissant ces paramètres et la pression partielle du réactif à l'entrée du réacteur, il est donc possible de calculer les pressions partielles des partenaires de la réaction. Le réactif sert d'étalon interne.

Cette relation entre la masse molaire de l'hydrocarbure et le temps de rétention ⁽⁶⁸⁾ a été vérifiée pour le styrène et l'éthylbenzène. Un mélange de ces deux substances, dont le rapport pondéral est de 1,074 est injecté dans le chromatographe en diverses quantités, avec une seringue. Les temps de rétention de ces deux substances sont de 103,6 sec pour l'éthylbenzène et de 158,2 sec pour le styrène. Les rapports pondéraux calculés à partir des réponses du détecteur et des temps de rétention sont, pour des quantités injectées croissantes : 1,081 ; 1,067 ; 1,067, 1,086 ; 1,077.

La relation de la référence ⁽⁶⁸⁾ est vérifiée à 1 % près dans les conditions de l'analyse. Pour l'hydrogénation du styrène en éthylbenzène, la pression de l'éthylbenzène est donc donnée par la relation :

$$P_E = P_{S_e} \frac{H_E A_E}{H_S A_S \frac{104}{106} \frac{T_S}{T_E}} + H_E A_E$$

P_E : pression partielle de l'éthylbenzène à la sortie du réacteur
 P_{S_e} : pression partielle du styrène à l'entrée du réacteur. Cette pression est connue et fixée par la température du saturateur

H_E : hauteur du pic de l'éthylbenzène

A_E : atténuation de ce pic

T_E : temps de rétention de l'éthylbenzène

H_S : hauteur du pic de styrène

A_S : atténuation de ce pic

T_S : temps de rétention du styrène

104 et 106 sont respectivement les masses molaires de l'éthylbenzène et du styrène.

$H_E A_E$ représente la réponse du détecteur pour l'éthylbenzène

$H_S A_S \frac{104}{106} \frac{T_S}{T_E} + H_E A_E$ représente la réponse du détecteur pour l'éthylbenzène si le styrène était intégralement converti en éthylbenzène.

Toutes les pressions partielles des différents produits ont été calculées par ce moyen, à l'aide d'une petite calculatrice électronique Olivetti.

II - 2.d) Performances des réacteurs

La réaction test utilisée est l'hydrogénation du styrène en éthylbenzène sur un catalyseur préparé selon la méthode décrite au paragraphe III - 1 (catalyseur standard) et réduit à 160°C.

II - 2.d) A - Microréacteur différentiel

La figure 6 montre le taux de transformation de la réaction à 160°C en fonction du temps de contact, déterminé en faisant le rapport du volume apparent de catalyseur par le débit des réactifs. La tangente à l'origine est confondue avec la courbe pour des taux de conversion faibles (jusqu'à 8 %). La vitesse initiale mesurée avec un microréacteur peut donc être confondue avec la vitesse mesurée à faible taux de transformation, si celui-ci n'excède pas 8 %.

II - 2.d) B - Réacteur à agitation

La figure 7 montre le débit des gaz réactionnels sous la pression atmosphérique, à travers le réacteur, en fonction de la fréquence de fonctionnement des soufflets. La linéarité observée rend compte d'un rendement théorique pratiquement atteint.

La figure 8 représente le débit de l'air comprimé nécessaire pour actionner la pompe, en fonction du débit résultant de la pompe.

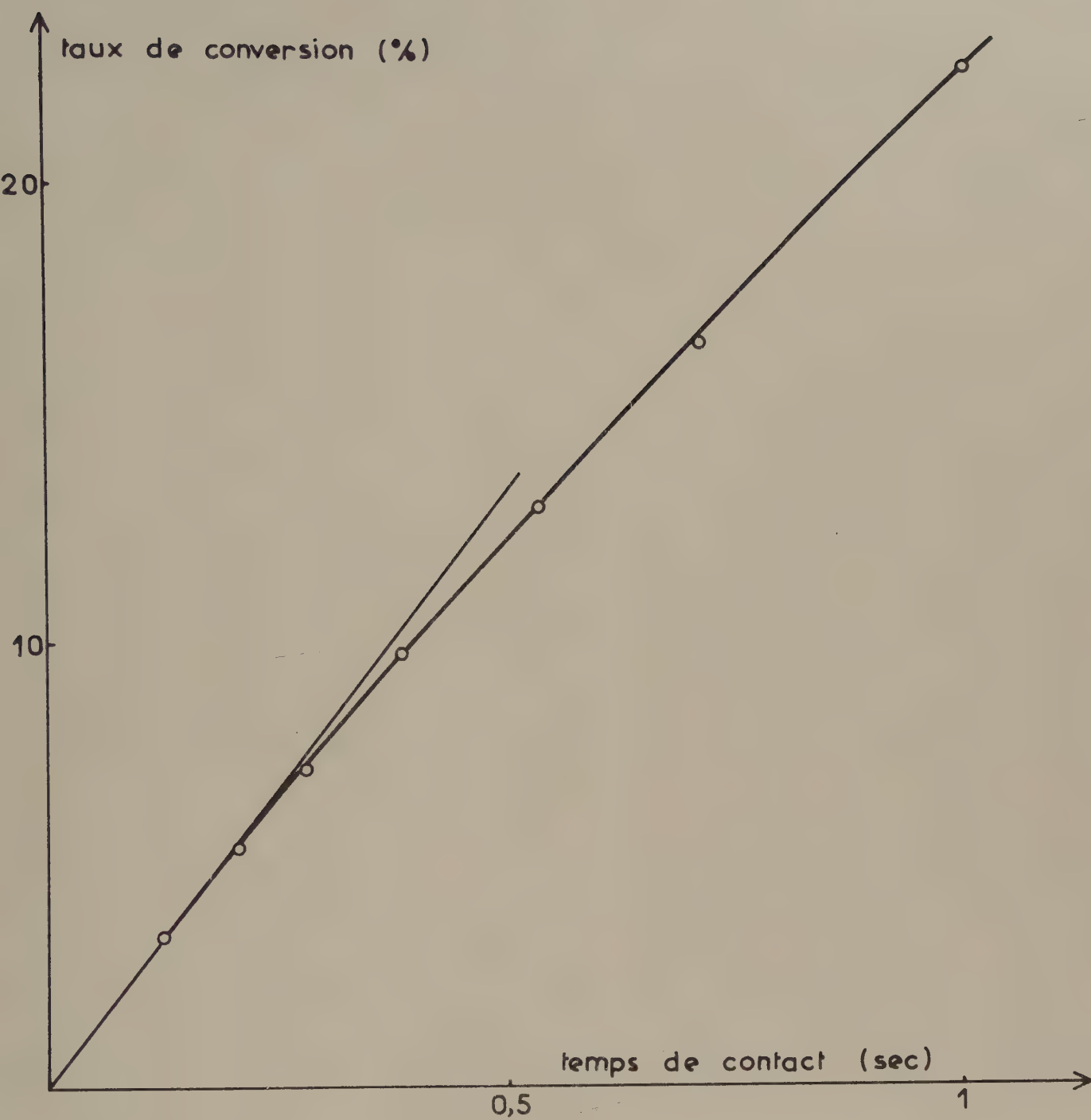


Figure 6: Taux de conversion du styrène (20 torr) en fonction du temps de contact (160°C) dans le microréacteur différentiel.

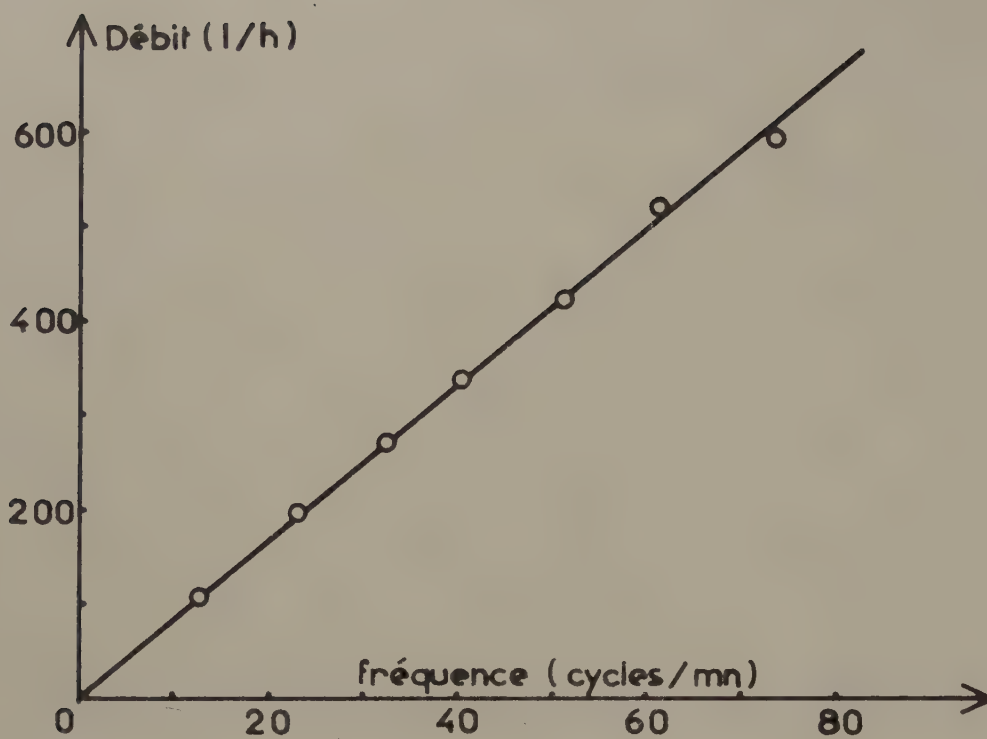


Figure 7: Débit de la pompe en fonction de la fréquence de pompage.

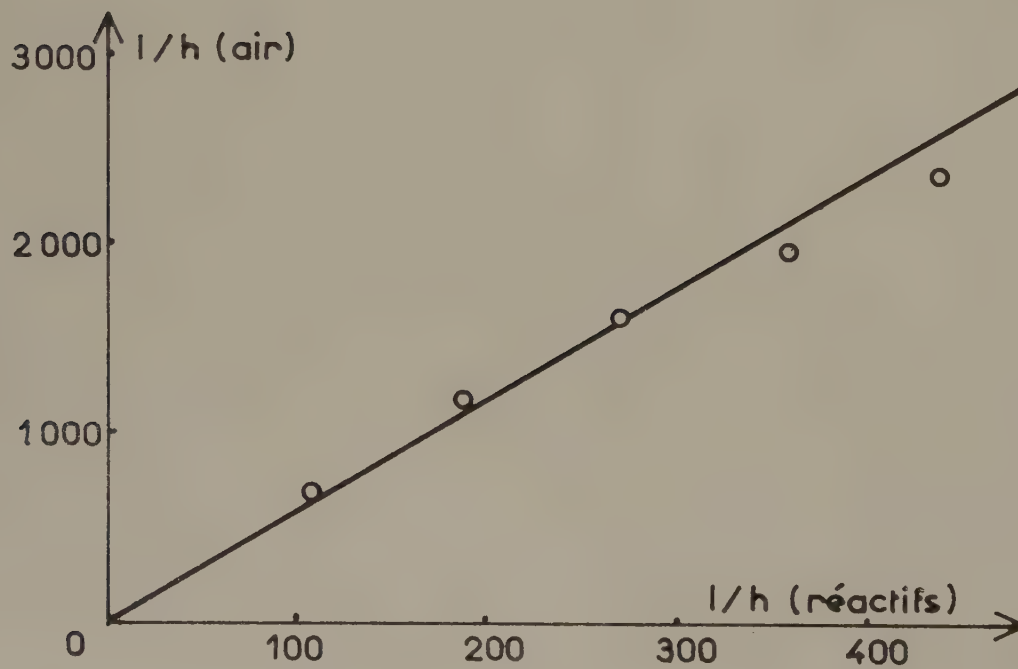


Figure 8: Débit d'air comprimé en fonction du débit de recirculation.

Les soufflets en téflon permettent une faible diffusion de l'oxygène de l'air comprimé vers l'intérieur du réacteur. Pour une température des soufflets de 100°C la quantité d'oxygène diffusant vers le système est de 0,32 cm³ à l'heure lorsque le débit de recirculation est de 400 l/h. Lorsque la température des soufflets est de 25°C, la diffusion de l'oxygène diminue jusqu'à 0,06 cm³/h. Cette diffusion, qui pourrait être gênante pour certaines réactions catalytiques, peut être évitée en employant de l'azote comprimé à la place de l'air. Dans cette étude, il n'a été décelé aucune variation de l'activité catalytique lorsque l'azote remplaçait l'air comprimé. C'est donc ce dernier gaz qui a été utilisé pour actionner la pompe.

La figure 9 montre le taux de conversion avant et après le réacteur en fonction du débit de recirculation. La pompe est maintenue à 100°C alors que le réacteur est porté à 180°C. La vitesse spatiale horaire (13 800 h⁻¹) traduit un temps de contact de 0,26 sec. Il n'existe pas à travers le réacteur de gradient de concentration détectable pour tout le domaine des débits de recirculation utilisés, malgré le taux de conversion de 50 %. Un arrêt de la pompe fait chuter le taux de conversion jusqu'à 30 %. A l'entrée du réacteur, ce taux est évidemment pratiquement nul (compte-tenu de la rétrodiffusion) et un gradient de concentration se développe à travers le lit catalytique.

Dans la figure 10 sont montrés les résultats relatifs à la réaction d'hydrogénolyse de l'éthylbenzène sur un catalyseur au nickel déposé sur l'alumine ⁽⁷⁴⁾. Le débit global des réactifs est ici 4 à 5 fois plus élevé (6,15 l/h). Un gradient de concentration est observé pour une conversion de 18 % lorsque le débit de recirculation est insuffisant. Ce gradient de concentration à travers le lit catalytique est donné par l'expression proposée par TEMKIN ⁽⁶⁴⁾

$$\frac{d\tau}{\tau} = \frac{\text{débit global}}{\text{débit de recirculation}} = \frac{6}{100} = 6 \%$$

Le gradient de concentration observé pour le débit de recirculation de 100 l/h est effectivement de l'ordre de 5 %.

La figure 11 représente la vitesse de formation de l'éthylbenzène (en moles/sec/g de catalyseur) à 100°C en fonction de la pression partielle de styrène. Dans ces essais, le taux de conversion dans le réacteur sans gradient a été limité intentionnellement à 4 %. Pour de telles conditions, le réacteur à agitation se comporte pratiquement comme le réacteur différentiel (fig. 2) et la vitesse observée représente très sensiblement la vitesse initiale. La relation linéaire observée sur la figure 11 indique que l'ordre chimique de la réaction par rapport au styrène est égal à l'unité.

Dans un but comparatif, la même réaction a été réalisée dans un microréacteur différentiel pour les mêmes conditions opératoires. La figure 12

montre que la vitesse initiale est également une fonction linéaire de la pression partielle de styrène. Mais il est observé, en plus, que l'activité du catalyseur est la même que celle du catalyseur placé dans le réacteur à agitation (fig. 11). Ainsi, le réacteur sans gradient, utilisé pour des taux de conversion faibles, fournit les mêmes informations cinétiques que le micro-réacteur différentiel.

Enfin, les études cinétiques du chapitre VII montrent qu'il est possible d'accéder à l'ordre chimique de la réaction (ordre un par rapport au styrène, par exemple) même pour des taux de conversion élevés s'il est fait appel au réacteur dynamique sans gradient.

En conclusion, il est possible d'affirmer que dans le réacteur dynamique à agitation utilisé, la réaction catalytique conserve l'ordre réactionnel chimique pour n'importe quel taux de conversion et que de ce fait, le mécanisme réactionnel n'est pas perturbé par le transfert de masse ou de chaleur.

II - 3. MESURES DES SURFACES METALLIQUES

Le montage utilisé pour mesurer les surfaces métalliques des catalyseurs étudiés est analogue à celui décrit par GRUBER et coll. (69) ou par TRAMBOUZÉ et coll. (70). Le schéma de l'appareil construit par COMPAGNON (114) est représenté sur la figure 13. Un courant d'azote contrôlé par un manomètre à double détente M et par un régulateur de débit, est séché sur un tamis moléculaire P. Pour réduire le catalyseur, un courant d'hydrogène peut être envoyé par le robinet R_1 , à la place du courant d'azote.

Un chromatographe CH de marque Intersmat, modèle IGC 15 à détection par catharomètre est placé à la suite. Le courant d'azote passe dans une branche du catharomètre CC. Il peut ensuite être injecté des quantités connues de O_2 ou d'un mélange dosé de H_2 et N_2 , au moyen d'une vanne à 6 voies V. Le catalyseur C qui est maintenu à température constante au moyen d'un four F est ensuite placé sur le chemin du gaz vecteur. Celui-ci passe enfin dans l'autre branche du catharomètre et le débit est mesuré par un débitmètre à bulle D.

Ce montage permet d'étudier la titration par H_2 de O_2 initialement adsorbé sur nos catalyseurs. Les gaz employés sont tous de haute pureté et contiennent moins de 10 p.p.m. de O_2 et H_2O . Les mélanges $H_2 - N_2$ sont à 0,82 % et à 5,6 % de H_2 (dosages effectués par spectrométrie de masse).

II - 4. TECHNIQUES D'ETUDES PHYSICOCIMIQUES DES CATALYSEURS

La structure des solides étudiés a été examinée par diffraction

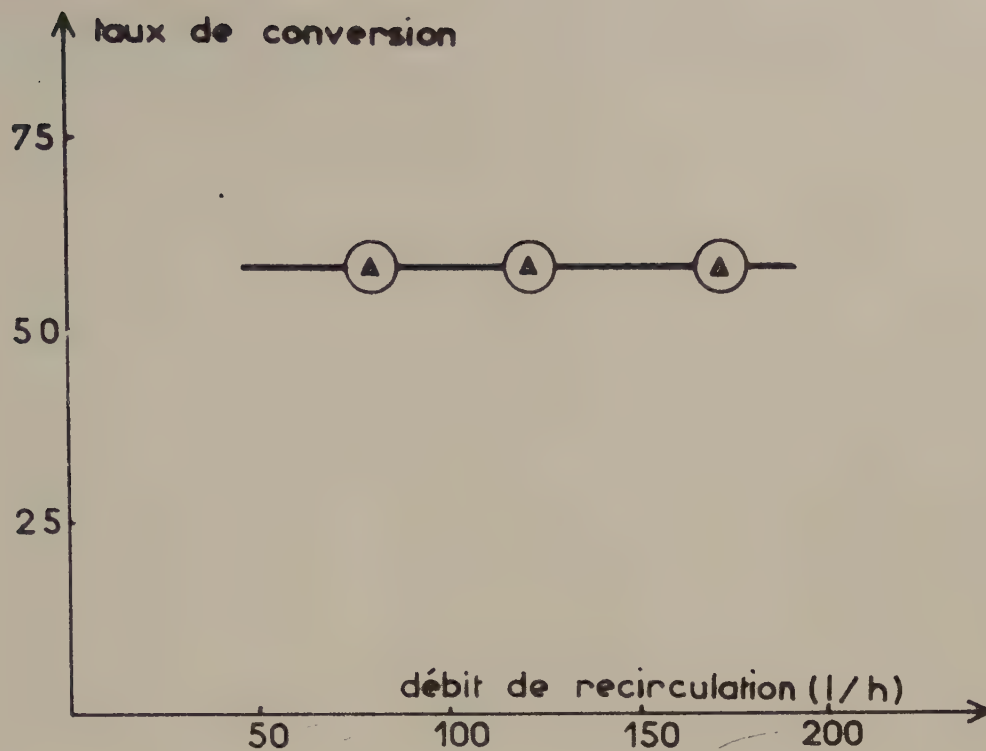


Figure 9: Taux de conversion en fonction du débit de recirculation

180°C 0,1 g de catalyseur 20 torr de styrène

Débit initial des réactifs : 1,37 l/h

○ avant le réacteur
 ▲ après le réacteur

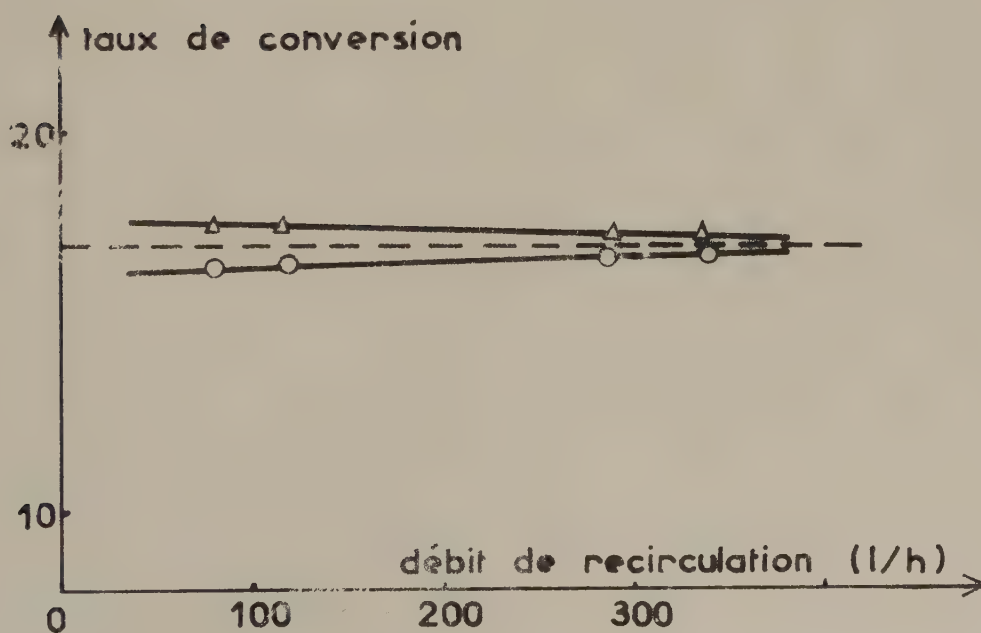


Figure 10: Taux de conversion en fonction du débit de recirculation

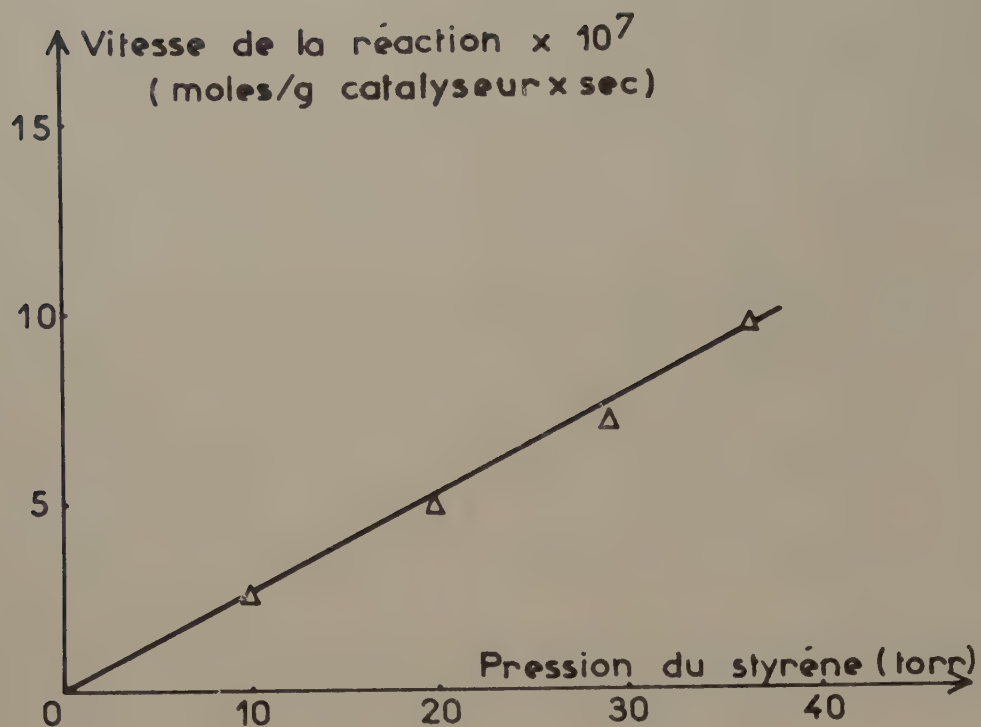


Figure 11: Vitesse initiale de la réaction en fonction de la pression du styrène.
(Réacteur sans gradient, 100°C)

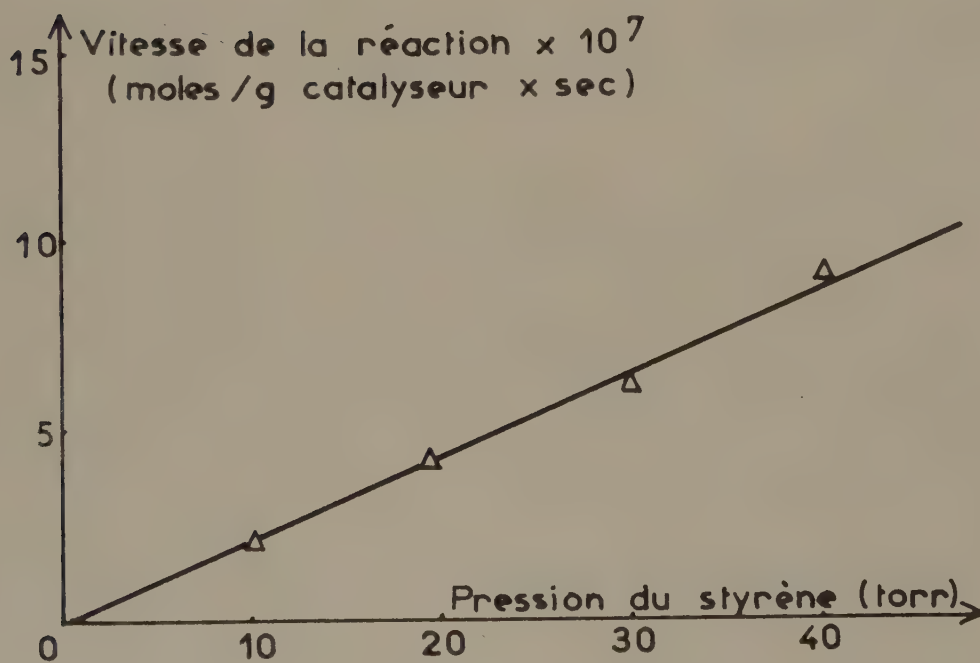


Figure 12: Vitesse initiale de la réaction en fonction de la pression du styrène.
(Microréacteur différentiel, 100°C)

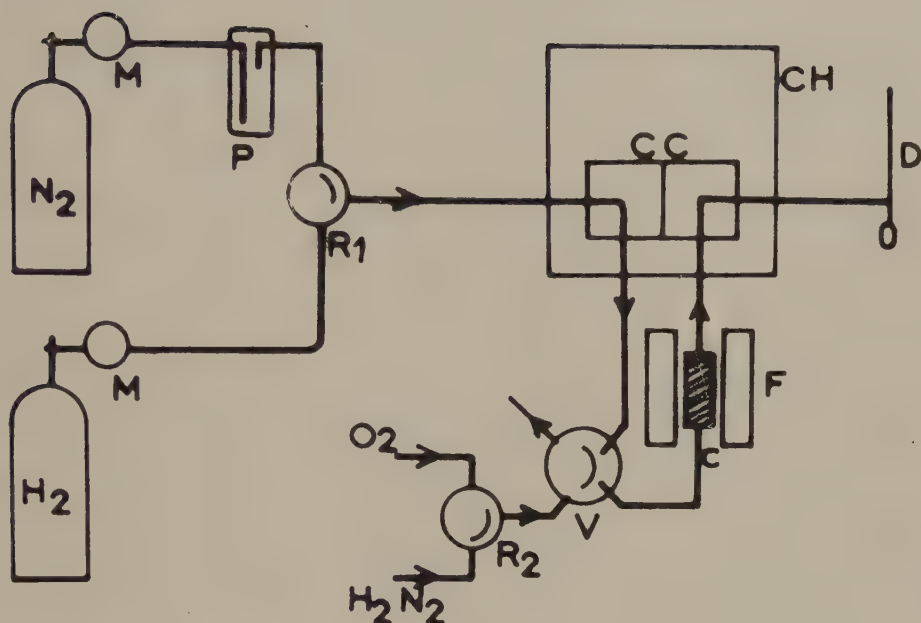


Figure 13: Schéma de l'appareil d'adsorption.

M: manomètre à double détente; P: piège à tamis moléculaire
 R_1 , R_2 , robinets; CH: chromatographe; CC cellule de détection
 C catalyseur; F: four, V: vanne d'injection à 6 voies; D: débit-
 mètre à bulle.

des rayons X en utilisant une anticathode de cuivre (raie α). L'appareil utilisé est un goniomètre Siemens.

Des échantillons sous forme de coupe ont été examinés à l'aide d'un microscope électronique Siemens Elmiskop 1 dont le pouvoir de résolution est de 6 Å. Pour préparer la coupe, les grains de nylon platinisé sont inclus dans du polyméthacrylate de méthyle. Une coupe d'épaisseur 500 à 1 000 Å est faite dans le polymère à l'aide d'un microtome. Puis le polyméthacrylate est dissous dans le CCl_4 et l'échantillon est examiné sur une grille.

Des analyses qualitatives de gaz de désorption ont été faites avec un spectromètre de masse Atlas CH 4.

Une tentative d'étude par absorption I.R. a été effectuée avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 125.

Enfin, des mesures magnétiques ont été faites. Le catalyseur est placé sur la nacelle d'une balance, dans l'entrefer d'un électroaimant. L'appareil utilisé est décrit dans la référence ⁽⁷¹⁾.

CHAPITRE III

PREPARATION DES CATALYSEURS ET LEURS PROPRIETES

AVANT LA REDUCTION

III - 1. METHODE DE DEPOT DU PLATINE SUR LE NYLON

III - 1.a) Catalyseur standard

La méthode de préparation est identique à celle utilisée par HARRISON et RASE⁽¹⁴⁾. Nous avons choisi le mode opératoire qui aboutit, d'après ces auteurs, à la formation des catalyseurs les plus sélectifs.

Une masse de 1,2 g de nylon 66 est mise en suspension par agitation énergique dans 200 ml de solution de H_2PtCl_6 portée à l'ébullition. Au bout d'un temps déterminé précisé plus loin, le nylon platinisé est filtré sur verre fritté, lavé plusieurs fois à l'eau et au méthanol. Il est ensuite séché à l'air à 120°C. Dans ces conditions de séchage, le nylon n'est pas altéré⁽⁹²⁾.

Le catalyseur le plus sélectif⁽¹⁴⁾ est préparé avec une concentration de la solution mère de 0,48 g/l de Pt avec un temps d'imprégnation de 30 mn. Il titre 0,75 à 0,85 % de Pt. Il a été aussi préparé deux lots de catalyseur en utilisant 6,00 g de nylon 66 dans 1,00 litre de solution de H_2PtCl_6 à 0,48 g Pt/l, à l'ébullition pendant 30 mn. Un lot titre 0,8 % de Pt et l'autre 0,99 %, mais les deux lots ont exactement les mêmes propriétés particulièrement en ce qui concerne leur activité catalytique. Tous les solides préparés avec la solution à 0,48 g Pt/l portée à ébullition pendant 30 mn possèdent les mêmes propriétés et ils sont utilisés pour les études de l'activation, du mécanisme réactionnel et de la sélectivité. Ils sont appelés catalyseur standard au cours de cette étude.

Le catalyseur issu de cette préparation est un solide de couleur dorée contenant du platine non actif. Le platine est analysé quantitativement de la manière suivante : 100 à 250 mg de solide sont attaqués par H_2SO_4 concentré et chaud, ce qui a pour effet de détruire le nylon. Après refroidissement, le platine est dissout par deux ou trois traitements à l'eau régale et les vapeurs nitreuses sont chassées par plusieurs injections d'HCl concentré. On obtient ainsi une solution de H_2PtCl_6 qui est dosée par colorimétrie du complexe formé avec le chlorure stanneux⁽⁸⁴⁾.

Le catalyseur standard contient de 0,75 à 0,85 % de Pt (en poids)

à l'exception du lot à 0,99 % qui possède cependant les mêmes propriétés.

III - 1.b) Préparation à temps d'imprégnation variable

Divers catalyseurs ont été élaborés en faisant varier de 10 à 90 mn le temps d'imprégnation du nylon par la solution bouillante d'acide chloroplatinique. Tous les autres paramètres de la préparation restent constants et la concentration en H_2PtCl_6 de la solution mère est toujours fixée à 0,48 g Pt/l.

L'analyse chimique des catalyseurs montre que le taux de platine déposé sur le nylon est une fonction linéairement croissante du temps de contact (fig. 14). Il faut remarquer qu'une alumine et une silice platinée, également non réduites, perdent pratiquement tout leur platine lorsqu'elles sont lavées soigneusement. Ainsi, quel que soit le taux de platinisation du nylon, le platine semble lié au support de nylon de manière particulièrement forte.

La vitesse de dépôt du platine est constante dans le temps. En effet, la figure 14 montre que la courbe donnant le pourcentage de Pt en fonction du temps d'imprégnation est une droite. Cette vitesse dépend de la solution utilisée. La solution 2, qui est une solution récupérée des premières préparations faites avec la solution 1, et qui a été ajustée en ce qui concerne son titre en platine, conduit à une vitesse de dépôt plus grande que la solution 1. Une différence de pH entre les deux solutions est probablement la cause de ce phénomène.

Enfin, lorsque le temps d'imprégnation est égal ou supérieur à 60 mn, les solides obtenus ont une couleur noire, au lieu de la couleur dorée habituelle. Mais, avant toute activation, ils sont inactifs dans la réaction d'hydrogénation du styrène à 50°C et l'examen par diffraction des rayons X ne révèle aucune trace de Pt métallique. La couleur noire ne provient donc pas de la réduction du Pt en métal.

III - 1.c) Préparation à concentration en platine variable

Une autre série de catalyseurs a été préparée en faisant varier la concentration de H_2PtCl_6 dans la solution mère. La durée du dépôt est fixée à 30 mn.

La courbe 1 de la figure 15 montre la variation du taux de Pt en fonction de la concentration H_2PtCl_6 de la solution mère. Ce taux croît avec la concentration de H_2PtCl_6 et atteint un palier à 0,80 % de Pt vers 0,10 g Pt/l. La solution utilisée est préparée en diluant des cristaux de H_2PtCl_6

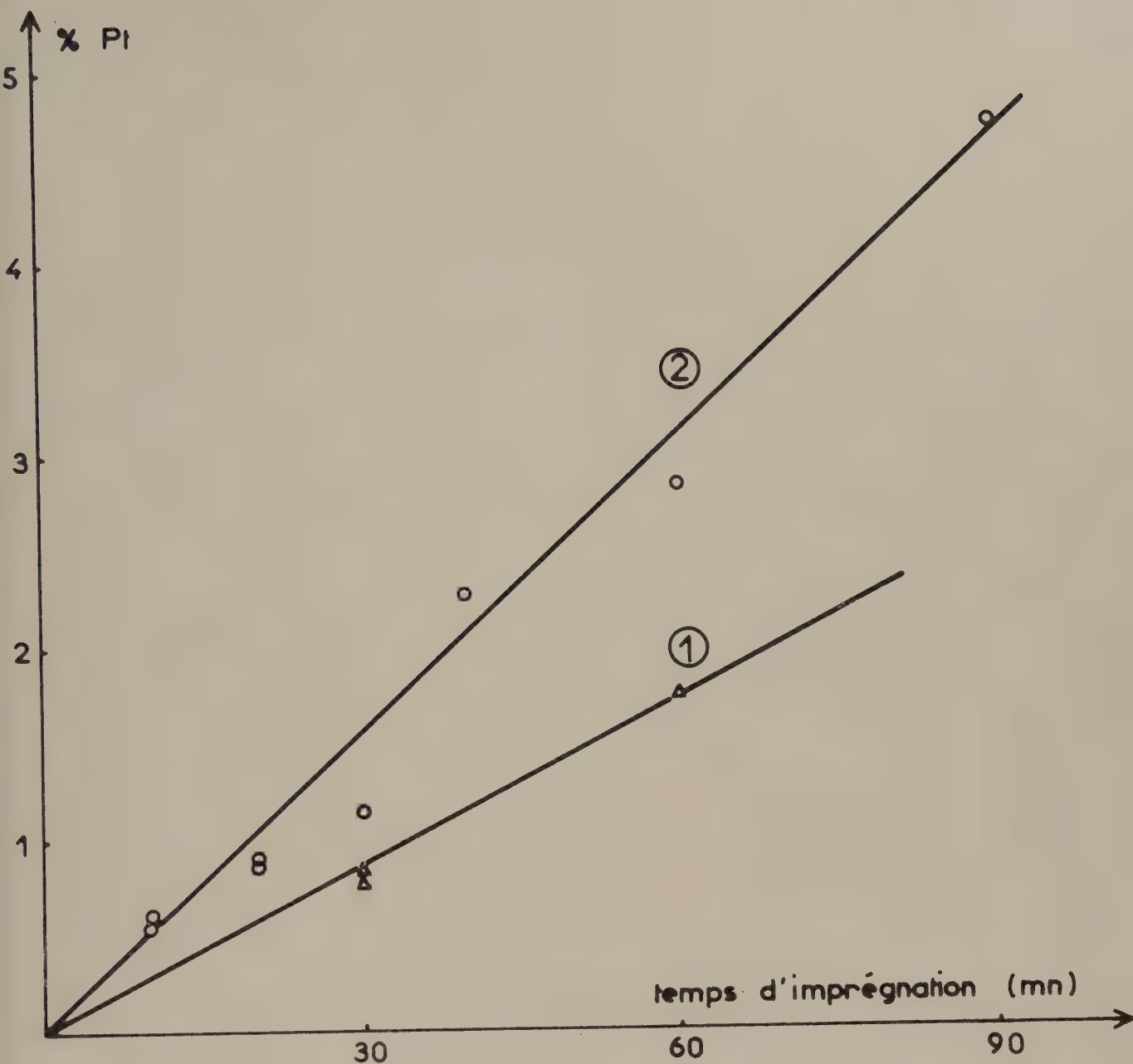


Figure 14: Taux de platine déposé sur le nylon en fonction du temps d'immprégnation (solution de $H_2 Pt Cl_6$ à 0,48g Pt/l à l'ébullition).

Δ Solution 1

$\circ$ Solution 2

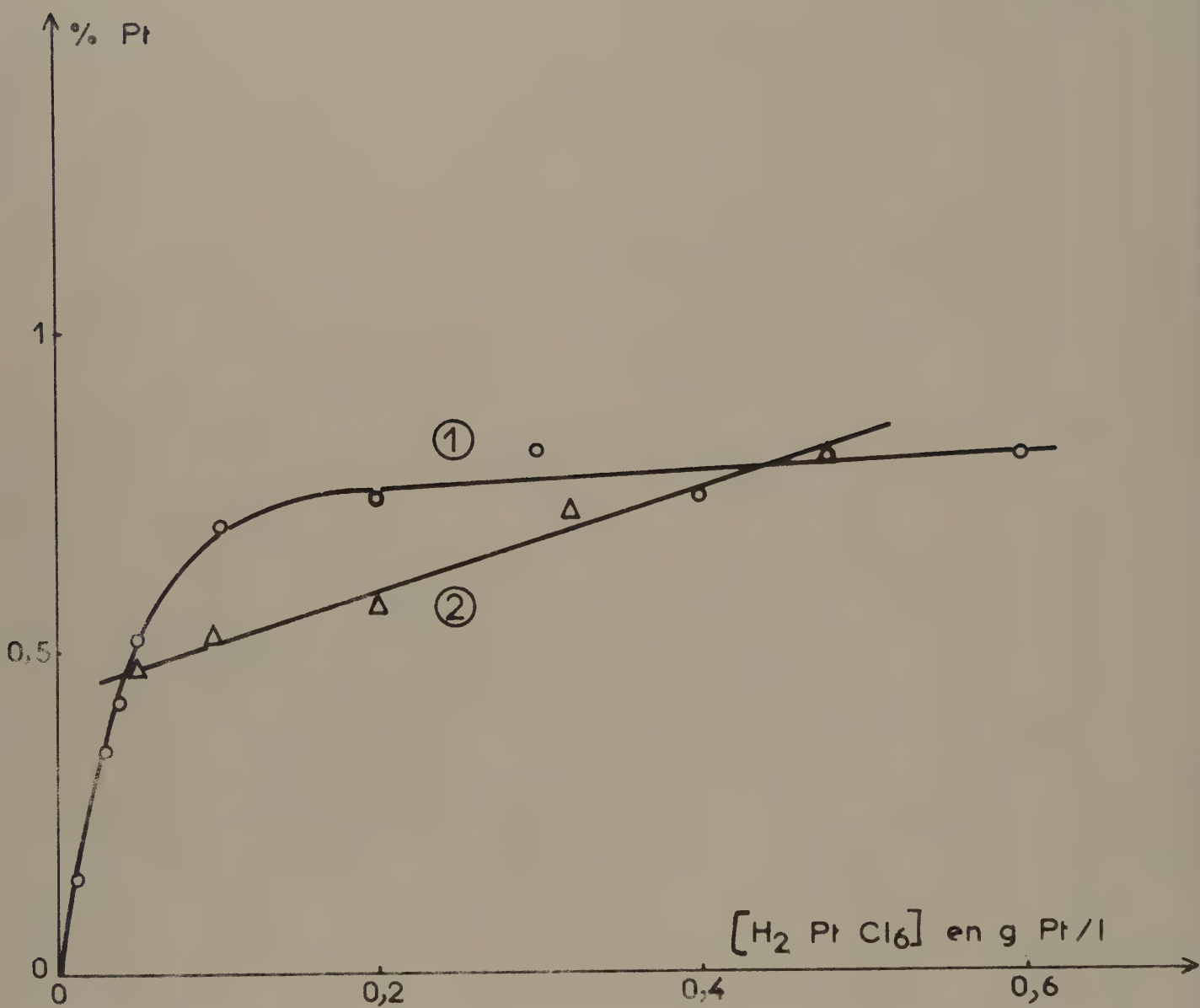


Figure 15 : taux de platine déposé sur le nylon en fonction de $[H_2 Pt Cl_6]$ dans la solution à l'ébullition

(durée d'imprégnation 30 mn)

1 ○ solution A

2 △ solution B

dans l'eau. H_2PtCl_6 est un diacide fort ⁽⁸⁵⁾. Le pH de la solution augmente donc lorsque $[H_2PtCl_6]$ diminue. La courbe 1 de la figure 15 est donc construite non seulement pour une concentration en platine variable, mais aussi pour un pH variable.

Le pH au début de l'imprégnation est de 2,3 pour la préparation standard à 0,48 g Pt/1. La courbe 2 de la figure 15 montre que le taux de platine déposé croît avec H_2PtCl_6 lorsque le pH de la solution est rajusté à 2,3 au début de l'imprégnation avec de l'acide chlorhydrique.

III - 2. PROPRIETES DES SOLIDES NON REDUITS

III - 2.a) Tests chimiques

Pour essayer de caractériser le mode de liaison du platine non réduit avec le support, une série de tests chimiques résumés dans le tableau II a été effectuée sur des catalyseurs standards.

TABLEAU II

Traitement	Dissolution du nylon	Dissolution du platine	Remarques
NaOH 2N à froid 1 h	nulle	nulle	-
HCl6N à froid (15 mn)	totale	Après reprécipitation du nylon et filtration 0,20 %	-
Idem sur le résidu	totale	Après reprécipitation du nylon et filtration 0,05 %	-
HCl6N à froid 15 h	totale	Idem 0,23 %	
HCOOH concentré et froid	totale	Idem 0,18 %	Un long traitement entraîne la réduction du Pt
Idem sur le résidu	totale	Idem 0,006 %	
Acétylacétone 6 H à l'ébullition	nulle	0,20 %	
SnCl ₂ à froid	nulle	nulle	complexe orangé fixé sur le nylon (PtSn ₄ Cl ₄) ⁴⁺ insolubles dans ses solvants habituels

Le nylon qui a été lavé soigneusement après la platinisation retient donc bien le platine. Celui-ci ne se trouve pas à l'état de sel déplaçable par NaOH. S'il se trouve à l'état de PtCl_6^{2-} , le sel formé avec le nylon est très stable puisqu'aucune trace de Na_2PtCl_6 (soluble dans l'eau) n'est retrouvée dans la solution après traitement par la soude.

$\text{HCl}6\text{N}$ et HCOOH concentré dissolvent le nylon à 25°C sans le dégrader. Après reprécipitation du nylon et filtration, 0,20 % en platine de la masse totale de catalyseur est trouvé dans le filtrat. Si la même opération est recommencée sur le résidu de nylon, la quantité de platine extrait est négligeable.

L'acétylacétone à l'ébullition ne dissout pas le nylon. Un traitement par ce solvant extrait aussi 0,20 % de Pt de la masse totale de catalyseur.

Le traitement par SnCl_2 n'extrait aucune quantité de Pt. Il se forme cependant le complexe orangé caractéristique, utilisé pour le dosage colorimétrique du platine. Ce complexe est fortement lié au nylon, car il n'est pas extractible par ses solvants habituels (éthanol, méthylisobutylcétone, HCl).

Il ressort de ces expériences que, sur un catalyseur non réduit :

- le platine est lié au nylon,
- une quantité sensiblement constante de métal de 0,20 % peut être extraite du nylon. Cette quantité est donc moins fortement liée au support que le reste du platine.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux de IZUMI et coll. (10) qui supposent que la soie platinisée non réduite contient deux formes de platine. L'une est liée au support par coordination. L'autre est facilement détachable par dissolution dans HCl et ne contribue pas, d'après ces auteurs, à l'activité catalytique.

III - 2.b) Analyse du chlore

Pour tenter de préciser la forme du platine dans le catalyseur non réduit, des analyses de chlore ont été effectuées. Le chlore de H_2PtCl_6 n'étant pas précipité par AgNO_3 , l'analyse a été faite par radioactivation neutronique selon la réaction $^{37}\text{Cl} (n, \gamma) ^{38}\text{Cl}$ et comptage de ^{38}Cl de période 37,5 mn, émetteur de rayonnement d'énergie 1,61 et 2,15 MeV.

Un catalyseur standard non activé (temps d'imprégnation 30 mn) à 0,99 % de Pt contient 0,514 % de chlore, soit un rapport molaire $\frac{\text{Cl}}{\text{Pt}}$ de 2,8 au lieu de 6 pour H_2PtCl_6 .

Un catalyseur noir non activé (temps d'imprégnation 90 mn) à 4,76 % de Pt contient 0,520 % de chlore, soit un rapport molaire $\frac{Cl}{Pt}$ de 0,6.

Ces deux solides non réduits sont inactifs dans la réaction d'hydrogénation du styrène à 50°C et les spectres de diffraction de rayons X ne révèlent pas la présence de Pt métallique. Ceci démontre que, s'il y a eu réduction, celle-ci n'est pas totale.

Plus le temps d'imprégnation est long, plus le rapport $\frac{Cl}{Pt}$ est petit. Il est possible que Pt^{4+} soit réduit partiellement (en Pt^{2+} par exemple) au cours de l'imprégnation à 100°C ou du séchage à 120°C.

Mais ce résultat peut aussi s'expliquer par le fait que la réaction entre H_2PtCl_6 et le polyamide aboutit à la formation d'un complexe avec départ de HCl pendant que les liaisons Pt-Cl sont remplacées progressivement par des liaisons Pt-polyamide avec élimination du chlore.

Le solide noir à 4,76 % de Pt est insoluble dans l'acide formique, ce qui indique une réticulation du polymère, alors que le solide à 0,99 % (catalyseur standard) étant soluble, n'est pas réticulé. Lorsque le traitement par H_2PtCl_6 est prolongé (ce qui augmente le taux de platine, III -1.b), le rapport $\frac{Cl}{Pt}$ diminue. Il semble donc que le nombre de liaisons Pt-polyamide augmente, ce qui a pour effet de réticuler le polymère et de faire prendre au solide la couleur noire par changement de la nature du complexe.

III - 2.c) Etude par absorption I.R.

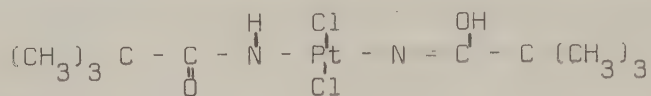
Travaillant sur le palladium déposé sur la soie, IZUMI ⁽¹²⁾ a comparé les spectres d'absorption I.R. de la soie pure, du complexe soie-PdCl₂ et du catalyseur soie-palladium réduit. Les pics d'absorption du complexe situés à 1 640 cm⁻¹ et 1 530 cm⁻¹ sont diminués et celui à 1 590 cm⁻¹ est augmenté par rapport à ceux du spectre de la soie pure et de la soie-palladium réduit. IZUMI en conclut que les groupes NH, OH, COOH et CONH de la soie participent à la formation d'un chélate avec PdCl₂.

Nous avons tenté de reprendre ces travaux avec le nylon. Malheureusement, aucune différence n'a été constatée entre les spectres d'absorption I.R. du nylon pur, du solide non réduit, et du catalyseur réduit. Ceci est sans doute dû au fait que la quantité relative de groupements amides entrant dans la formation du complexe est trop faible par rapport au nombre total de groupements amides du nylon.

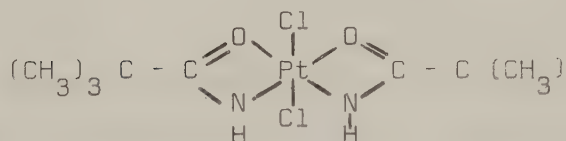
III - 3. CONCLUSIONS

Il apparaît des résultats précédents que le platine est lié au support de nylon dans le catalyseur non réduit. Les analyses de chlore et les

propriétés des nylons platinisés noirs laissent supposer l'existence d'un complexe platine-polyamide. Certains auteurs ont d'ailleurs mis en évidence de tels composés formés à partir du platine et d'amides simples ⁽⁸⁶⁾. Le Pt^{4+} formerait avec le triméthyl acétamide des composés tels que :



et



Il est possible que les liaisons entre le platine et le nylon soient de la même nature.

De plus, par analogie avec les colorants acides du nylon, H_2PtCl_6 est certainement fixé sur les groupements terminaux amines du polymère.

Cependant, l'hypothèse d'une réduction partielle du platine lors de la préparation, avant toute activation, n'est pas à exclure. En effet, H_2PtCl_6 est un oxydant car le platine est dans ce composé à son état d'oxydation maximal, tandis que le nylon possède des propriétés réductrices, comme tous les composés organiques. Le catalyseur non réduit est inactif dans la réaction d'hydrogénation du styrène à 50°C et il ne contient pas de platine métallique (examen par diffraction de rayons X). La réduction par le nylon pourrait donc être partielle, ce qui expliquerait aussi le faible taux de chlore des solides non activés.

Ceci n'empêche pas la possibilité de l'existence d'un complexe. Il a en effet, été mis en évidence l'existence de complexes entre le Pt^{2+} et des amides simples ⁽⁸⁶⁾.

Ainsi, rien ne permet de conclure définitivement sur la nature du complexe formé et sur l'existence de la réduction partielle du platine par le nylon.

D'après les analyses chimiques, une quantité constante de 0,20 % de Pt de la masse totale du catalyseur standard est extractible par diverses méthodes. Cette quantité est donc moins fortement liée au support. Là encore, rien ne permet de spéculer sur la nature de cette forme de platine peu liée et, du point de vue de la catalyse, elle ne semble pas distincte du reste du platine.

Un autre point mérite d'être développé : les taux de platine retenu par le nylon (jusqu'à 4,7 %) sont très élevés si l'on considère la faible surface du support ($0,13 \text{ m}^2/\text{g}$).

La densité des groupements amides de surface du nylon peut être calculée en se référant aux paramètres cristallographiques du nylon 66 ⁽⁸⁷⁾. Elle est de $2,4 \cdot 10^{18}$ à $7,8 \cdot 10^{18}$ groupements amides par m^2 . Si le modèle de répartition atomique du platine proposé par HARRISON et RASE ⁽¹⁴⁾ est adopté, un atome de platine est fixé sur un groupement amide, ce qui correspond à une densité de $2,4 \cdot 10^{18}$ à $7,8 \cdot 10^{18}$ atomes de Pt/m^2 , soit encore de $0,31 \cdot 10^{18}$ à $1,0 \cdot 10^{18}$ atomes Pt/g de catalyseur. En transformant ces résultats en pourcentages pondéraux, il apparaît que le taux de platinisation du nylon 66 utilisé devrait être de 0,01 % à 0,03 % si à chaque groupement amide de surface correspondait un atome de platine.

Dans un autre cas extrême où après réduction du catalyseur, un film unimoléculaire de Pt métallique serait uniformément exposé suivant la face 111 (la plus dense en atomes de Pt), le pourcentage pondéral serait de 0,1 % de Pt.

Or, dans tous les cas, il a été trouvé un pourcentage supérieur à ceux calculés ci-dessus (paragraphe III - 1.b et III - 1.c). Comme le platine en excès ne saurait se trouver à la surface du nylon, puisque le catalyseur a été lavé lors de la préparation, il faut conclure qu'il se trouve à l'intérieur du grain de nylon.

Deux types importants de colorants utilisés pour la teinture du nylon sont les colorants acides et les colorants neutres qui se fixent par liaison complexe ^(88, 89). H_2PtCl_6 est un acide et il est capable de conduire à la formation de chélates avec des amides ⁽⁸⁶⁾. L'acide chloroplatinique doit se comporter donc, vis-à-vis du nylon, comme un véritable colorant.

La teinture des polyamides est toujours faite à l'aide d'une solution aqueuse. En effet, l'eau est absorbée par le nylon et elle s'intercale entre les groupements carbonyles et amides du polymère ⁽⁸⁸⁾. Ceci a pour effet de gonfler le polyamide, ce qui permet à la molécule de colorant, souvent volumineuse, de pénétrer dans la structure interne du polymère.

Seul le platine situé à la surface du nylon doit être actif en catalyse, car le nylon n'est pas poreux. Les catalyseurs standards possédant 0,8 % de Pt, alors que la quantité nécessaire à la saturation des groupes polyamide de surface est de 0,01 à 0,03 %, l'accessibilité du platine est donc de l'ordre de 0,01. Autrement dit, une faible partie seulement du platine est active. Ceci explique que HARRISON et RASE ⁽¹⁴⁾ ne trouvent aucune relation entre le pourcentage de platine et l'activité catalytique dans l'hydrogénation du benzène qui est cependant une réaction facile ^(18 à 21).

Dans le chapitre VI qui traite des activités des différents catalyseurs, il est donné une interprétation des résultats concernant le taux de Pt et l'activité catalytique en fonction des conditions de la préparation.

III. - 4. PREPARATIONS SPECIALES

Les catalyseurs étudiés sont tous préparés avec une solution aqueuse de H_2PtCl_6 . S'ils possèdent des propriétés de sélectivité extrêmement intéressantes, il n'en demeure pas moins qu'une grande partie du platine, métal coûteux, n'est pas utilisée dans la réaction catalytique, car elle ne se trouve pas à la surface du support de nylon.

Dans le but d'améliorer l'accessibilité du platine, nous avons préparé divers catalyseurs en utilisant des procédés d'imprégnation différents. Le nylon 66 en grains à $0,14 \text{ m}^2/\text{g}$ est toujours utilisé comme support.

III - 4.a) Préparation à 25°C

Le gonflement du nylon et la diffusion du colorant H_2PtCl_6 sont d'autant plus rapides que la température est plus haute. Aussi, il a été préparé un catalyseur suivant la méthode standard (1,2 g de nylon, 200 cm^3 de solution de H_2PtCl_6 à 0,48 g Pt/l durée d'imprégnation 30 mn, lavage et séchage à 120°C). Mais l'imprégnation est faite à 25°C au lieu de 100°C. Le solide obtenu titre 0,18 % de Pt.

III - 4.b) Préparation avec le dinitritodiammino-platine

L'acide chloroplatinique présente beaucoup d'affinités pour le nylon. Aussi il a été choisi un composé neutre qui se fixerait moins rapidement sur le nylon, $Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$.

1,2 g de polyamide 66 est placé dans 100 cm^3 de solution aqueuse à 0,48 g Pt/l de ce composé. La suspension à l'ébullition est agitée pendant 30 mn, puis filtrée, lavée avec l'eau et le méthanol et séchée à 120°C. Le solide obtenu contient 0,18 % de Pt.

III - 4.c) Préparations avec une solution d'éther

C'est l'eau qui par son action de gonflement du polymère permet la pénétration du polyamide par le colorant. Il est donc intéressant de reprendre ces préparations en utilisant un solvant non polaire de H_2PtCl_6 qui ne gonfle pas le nylon. L'éther éthylique remplit ces conditions.

Deux préparations ont été effectuées en maintenant pendant 30 mn 1,2 g de nylon 66 dans 200 ml d'éther à l'ébullition contenant 0,54 Pt/l sous

forme de $\text{H}_2\text{Pt Cl}_6$.

La première préparation est filtrée et séchée. Les grains du catalyseur ont une couleur orangée caractéristique de $\text{H}_2\text{Pt Cl}_6$ et contiennent 1,60 % de Pt.

La deuxième préparation est filtrée puis lavée d'abord par le méthanol, ensuite par l'eau et enfin séchée. Les grains de nylon sont presque blancs et ils contiennent 0,16 % de Pt.

Les valeurs des activités de ces différents catalyseurs sont données et commentées dans le chapitre VI.

CHAPITRE IV

ACTIVATION DES CATALYSEURS

La réduction par l'hydrogène de catalyseurs au platine déposé sur supports minéraux ne commence qu'à partir de 200°C. L'acide chloroplatinique et ses sels peuvent par contre être réduits à basse température (25 à 100°C) par l'hydrogène ou par des composés organiques ⁽⁹³⁾.

Le platine déposé sur la soie ⁽¹⁰⁾ ou l'alcool polyvinylique ^(48, 53) est activé, sinon entièrement réduit, par l'hydrogène à la température ambiante. Le platine déposé sur nylon 66 devient actif après traitement par l'hydrogène à partir de 100°C ⁽¹⁴⁾. L'utilisation d'un support organique rend donc l'activation du catalyseur plus facile.

IV - 1. METHODE D'ACTIVATION

Le catalyseur est activé "in situ" par un courant d'hydrogène à une température donnée pendant 1 h. L'efficacité de l'activation est constatée lorsque le catalyseur est capable d'hydrogéner le styrène en éthylbenzène.

Une série de mesures comparatives d'activité catalytique dans la réaction d'hydrogénation du styrène à 80°C a été effectuée sur plusieurs échantillons d'un même lot de catalyseur standard, activés dans les conditions précisées, à des températures différentes. La mesure de la vitesse initiale de la réaction est faite à faible temps de contact dans le microréacteur différentiel, avec des pressions partielles de 10 torr de styrène et de 750 torr d'hydrogène. La température d'activation la plus basse étant de 80°C, la température de la réaction est de 80°C pour toutes les mesures.

La figure 16 montre que l'activation du catalyseur débute à des températures relativement basses et atteint un palier vers 120°C. L'activité catalytique que traduit la vitesse initiale de la réaction, à 80°C, reste constante pour des températures d'activation comprises entre 120°C et 220°C. Cette activité étant liée aux propriétés de surface du solide, il est permis de penser qu'un traitement en atmosphère réductrice entre 120 et 220°C ne modifie pas l'état de surface, tout au moins en ce qui concerne le platine.

Le nylon 66 est un polymère relativement stable. Mais lorsqu'il est chauffé en atmosphère inerte ou réductrice, des produits aminés, NH_3 et CO_2

commencent à se dégager au-dessus de 160°C ⁽⁹⁰⁾. La température d'activation des nylons platinisés a donc été fixée à 160°C pour ne pas altérer le support. Cependant, lorsque des réactions sont effectuées à une température supérieure, l'activation est faite à 220°C.

IV - 2. VARIATIONS DES PROPRIETES DU SOLIDE AU COURS DE L'ACTIVATION

IV - 2.a) Surface spécifique

L'activation à 160°C ne crée pas une porosité supplémentaire du solide. Deux mesures de surface spécifique ont été faites selon la méthode B.E.T. par adsorption du krypton à - 195°C ⁽⁷²⁾.

TABLEAU III

	Traitement	Surface spécifique
Nylon 66 pur	/	0,13 m ² /g
Catalyseur standard à 0,99 %	Activation par H ₂ à 160°C	0,15 m ² /g

La surface spécifique du solide n'est donc pas modifiée par le dépôt du platine et par l'activation à 160°C. Aucune porosité n'est créée par ces traitements.

Il faut noter aussi que l'analyse du taux de platine donne les mêmes résultats avant et après l'activation.

IV - 2.b) Activité catalytique

L'activation fait apparaître une activité catalytique qui n'existait pas auparavant. L'hydrogénation catalytique du styrène en éthylbenzène a été choisie en raison de la facilité de cette réaction, ce qui en fait un test sensible d'activité du catalyseur. La température de la réaction doit être bien inférieure à la température d'activation préalable par l'hydrogène, l'hydrogène du mélange réactionnel n'ayant alors plus aucune chance d'activer le catalyseur. Les tests sont effectués sur 0,5 g de solide standard à 50°C, avec des pressions partielles de 20 torr de styrène et 740 torr d'hydrogène, dans le microréacteur différentiel.

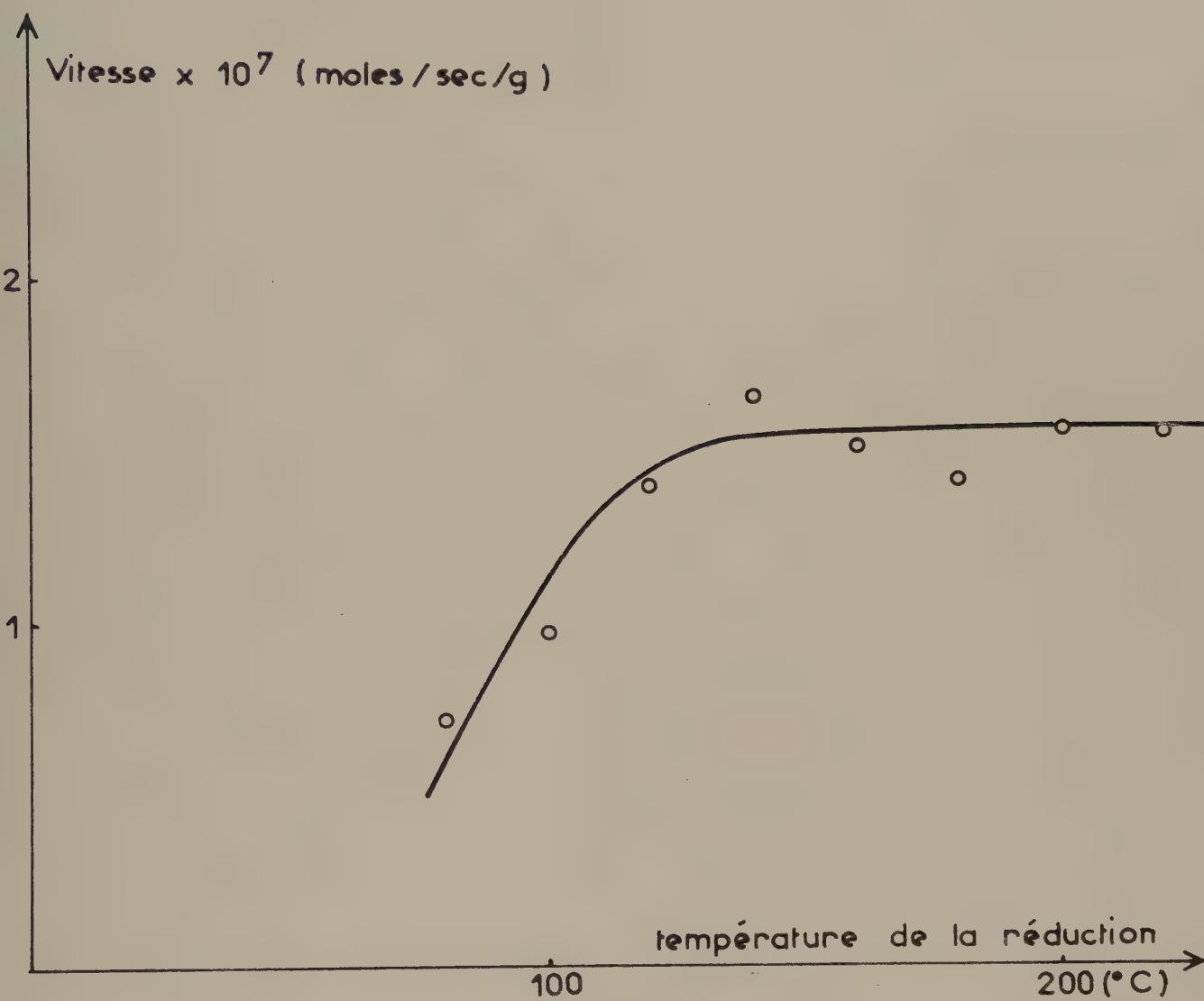


Figure 16: Activité à 80°C du catalyseur standard réduit dans l'hydrogène à différentes températures.

(1 heure de réduction par H₂ à 1,20 cm³/sec; 10 torr Styrène, 750 torr H₂.)

TABEAU IV

Solide	Traitement	Activité à 50°C (moles/sec/g)
Nylon 66 pur	H ₂ à 160°C	0,000.10 ⁻⁷
Catalyseur standard	non réduit	0,003.10 ⁻⁷
Catalyseur standard	H ₂ à 160°C	0,30.10 ⁻⁷

Le traitement à 160°C est donc bien nécessaire, puisqu'un catalyseur non réduit, pratiquement inactif, devient actif après passage de H₂ à 160°C. De plus, cette activation correspond à un changement de couleur : le solide passe de la couleur dorée au brun plus ou moins foncé suivant le taux de platine.

IV - 2.c) Spectres de diffraction de rayons X et analyse magnétique

En vue de déterminer la présence de platine métallique dans le catalyseur réduit, des spectres de diffraction de rayons X ont été faits sur un nylon pur et sur le solide standard non activé et activé.

Les spectres du nylon pur et du solide inactivé sont identiques. Ils ne révèlent que les raies caractéristiques du nylon 66 bien cristallisé, particulièrement à 10, 15° et 11, 80°. En revanche, le catalyseur activé présente, en plus, les raies caractéristiques du platine métallique. La plus intense, la raie 111 est bien visible à 19,90°. La taille moyenne des cristallites de platine ainsi décelés a été déduite de la largeur des bandes de diffraction de la raie 111 à l'aide de l'équation de SCHERRER. Elle est de 15 à 25 Å. Cette valeur est approximative car le nylon 66, bien cristallisé, présente des raies de diffraction qui gênent les mesures.

Il faut noter que la taille des cristallites ainsi déterminée peut ne pas correspondre à la taille des grains de platine, car le grain peut être formé de plusieurs cristallites.

Ces tests démontrent donc que l'activation (qui est une véritable réduction) fait apparaître du platine métallique dans le catalyseur. Ce métal est paramagnétique et il a été tenté de mesurer son taux de réduction par analyse magnétique. Malheureusement, les résultats obtenus sont incohérents : la contribution paramagnétique du platine métallique n'apparaît pas après la

réduction, car celui-ci est en trop faible quantité (0,8 %). De plus, la variation du degré de polymérisation du support et le dégagement de NH_4Cl constatés pendant la réduction (voir IV - 2.e et IV - 2.f) introduisent des variations importantes dans le diamagnétisme de l'ensemble.

IV - 2.d) Analyse gravimétrique

La présence de Pt métallique dans le catalyseur étant un fait acquis, nous avons tenté de déterminer le taux de réduction après le traitement à 160°C. La désorption de HCl éventuellement formé par la réduction peut être suivie gravimétriquement. En effet, bien que 2 HCl puissent être fixés par groupe amide de la masse du nylon, ce gaz est désorbé facilement par traitement sous vide à 90°C (91).

Un nylon platinisé standard et un nylon pur ont été traités dans une électrobalance Cahn, d'abord sous pression réduite (10^{-4} torr) à 160°C jusqu'à poids constant, puis sous hydrogène (600 torr) à la même température pendant 1 h et enfin sous pression réduite (10^{-4} torr) à 200°C pendant 50 h. Les résultats sont rassemblés dans le tableau V.

TABLEAU V

Traitements consécutifs	Vide 160°C	H_2 (600 torr) 160°C - 1 h	Vide 200°C 50 h
Catalyseur Std à 0,99 % perte pondérale en %	2,8	0,00	1,12
Nylon 66 pur perte pondérale en %	2,6	0,00	0,61

Le traitement par H_2 n'affecte donc pas le poids du catalyseur, alors que la désorption d'une molécule de HCl par atome de Pt se traduirait pas une diminution de poids de 0,18 %.

Le premier traitement sous vide à 160°C fait apparaître une perte de poids qui correspond essentiellement à l'eau de désorption, comme le montre l'analyse au spectrographe de masse. La différence entre les vitesses avec lesquelles se produit la perte de poids des deux échantillons (catalyseur standard et nylon pur) est interprétée plus loin.

IV - 2.e) Analyse du chlore et étude des individualités désorbées

Les analyses par gravimétrie montrent que le traitement par H_2 n'entraîne aucune désorption immédiate. Il importe donc de savoir ce que devient le chlore contenu dans le catalyseur non réduit. Pour cela, des analyses du chlore par radioactivation ont été effectuées sur divers échantillons.

Les résultats sont groupés dans le tableau VI.

TABEAU VI

Echantillon	Traitement	% Cl	Rapport molaire Cl/Pt
Nylon 66 pur	-	0,005	
Catalyseur std à 0,99 %	Réduit H_2 à 160°C actif pendant 30 h à 160°C	0,146 %	0,8
Catalyseur Std à 0,99 %	non réduit	0,514 %	2,8
Catalyseur Std à 0,80 %	Réduit H_2 à 160°C Désorbé ss vide à 160°C	0,084 %	0,6

Le catalyseur réduit à 160°C a fonctionné plusieurs heures à cette même température. Ces analyses montrent que le solide a perdu la majeure partie de son chlore à la suite du traitement par H_2 à 160°C et de son fonctionnement en catalyse. Mais puisque l'analyse gravimétrique montre que le traitement par H_2 n'entraîne aucune variation de poids du nylon platinisé, il faut admettre que la perte du chlore a lieu après la réduction d'une manière lente à 160°C au cours de la réaction catalytique (analyse du chlore), plus rapide à 200°C sous vide.

Les individualités désorbées sous vide ont alors été étudiées par spectrographie de masse. Les résultats sont rassemblés dans le tableau VII.

Aucune trace d'HCl n'est détectée. Dans les conditions de l'expérience, le minimum d'HCl détectable est de 50 p.p.m. Or, pour une désorption d'une molécule d'HCl par atome de Pt, une pression de 1 à 2 torr d'HCl devrait être réalisée dans l'enceinte. Donc le chlore ne se désorbe pas sous forme d'HCl, ni sous forme élémentaire qui serait aussi détectée.

TABLEAU VII

Traitements consécutifs		Nylon 66-Pt à 1 %		Nylon 66 pur	
		Masse	Identité	Masse	Identité
Vide 25°C		18	H ₂ O	18	H ₂ O
Vide statique 160°C	Non piégé par N ₂ liq.	(2, 28)	Traces H ₂ N ₂ ou CO	(2, 28)	Traces H ₂ N ₂ ou CO
	gaz piégés par N ₂ liq.	(16, 17, 18, 44)	H ₂ O traces N ₂ ou CO et CO ₂	(16, 17, 18, 44)	H ₂ O traces N ₂ ou CO et CO ₂
Vide dynamique 160°C 3 h					
H ₂ 600 mm 1 h 30, 160°C		(2, 18, 28, 44)	H ₂ Traces H ₂ O, N ₂ ou CO CO ₂	(2, 18, 28, 44)	H ₂ Traces H ₂ O, N ₂ ou CO CO ₂
200°C Vide statique 17 h	Non piégé par N ₂ liq.	28 (44)	N ₂ ou CO Traces CO ₂	(2, 18, 28, 44)	Traces H ₂ , H ₂ O N ₂ ou CO, CO ₂
	gaz piégés par N ₂ liq.	12, 16, 18 39, 40, 41, 42, 43 55, 56, 57 66, 67, 68, 69, 70	Hydrocarbures C ₃ C ₄ Pas de Cl, Cl ₂ , HCl	44 (16, 17, 18, 28)	CO ₂ Traces H ₂ O, N ₂ ou CO

La seule différence constatée entre le nylon platinisé standard et le nylon 66 pur est que, à 200°C sous vide, le nylon platinisé désorbe de très faibles quantités d'espèces organiques en C₃ ou C₄ qui sont difficilement identifiables, alors que le nylon pur n'en fournit pas à cette même température.

Cette analyse ne donne donc pas de renseignements sur le comportement du chlore. Lors d'essais de chimisorption de H₂ et O₂ sur un nylon platinisé standard, réduit par H₂ à 160°C puis traité sous vide à la même température, notre attention s'est portée sur un résidu blanc condensé sur les parois froides de la cellule, à la sortie du four. Ce résidu est très soluble dans l'eau. La solution contient les ions NH₄⁺ et Cl⁻. Le dépôt blanc est donc très probablement du NH₄Cl provenant du nylon platinisé. En effet, le chlore ne peut provenir que de H₂PtCl₆, puisque le nylon pur n'en contient pas (tableau VI), tandis que l'azote provient nécessairement du nylon.

Le chlore issu de la réduction du platine est donc sous forme de NH₄Cl. Ceci explique qu'aucune trace de HCl désorbé n'ait été décelée. Ceci explique aussi que le traitement par l'hydrogène n'entraîne aucune perte de poids immédiate.

La différence de perte de poids à 200°C du nylon pur et du catalyseur (tableau V) rend compte de la perte du NH₄Cl, le reste provenant d'un début de décomposition à 200°C ⁽⁹⁰⁾. Ces résultats laissent prévoir la possibilité d'une réduction du platine par le nylon, ce qui est démontré dans les paragraphes suivants. Il est donc tout à fait probable que NH₄Cl se dégage à 160°C avant toute activation par l'hydrogène (tableau V) et au cours de l'essai catalytique (tableau VI).

Puisque l'azote est mis en jeu dans la réduction, celle-ci s'accompagne d'une dégradation des chaînes de polyamide, ce qui explique aussi que le solide platinisé laisse désorber des individualités hydrocarbonées lorsqu'il est traité à 200°C.

IV - 2.f) Analyses viscosimétriques

Pour mettre en évidence la dégradation chimique plus ou moins prononcée du support, des mesures de viscosité ont été effectuées.

La dégradation du nylon mesurée par viscosimétrie peut provenir non seulement de la réaction de l'échantillon séché avec le complexe de platine, mais aussi du traitement du nylon par la solution de H₂PtCl₆ utilisée dans la préparation standard, solution dont le pH est de 2,3. Il a donc été préparé trois nylons purs de référence : le premier non traité, le second

traité 30 mn par une solution à pH 2,3 de HCl à l'ébullition, le troisième traité 60 mn dans les mêmes conditions.

La dégradation du polymère est caractérisée par l'indice de viscosité dans l'acide formique. Le temps d'écoulement t d'une solution à 0,5 % (poids/volume) de polymère dans l'acide formique à 90 % est mesurée dans un viscosimètre du type Oswald. L'indice de viscosité est donné par la formule :

$$I_v = \frac{t - t_0}{C} - 1$$

t_0 étant le temps d'écoulement de l'acide formique à 90 % mesuré dans les mêmes conditions et C la concentration du polymère en g/ml.

I_v est relié à la masse moléculaire moyenne M du polyamide par la relation

$$I_v = K \cdot M^a$$

K est une constante et a un exposant compris entre 0 et 1.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Echantillons	Indice de viscosité
Nylon pur non traité	109,0
Nylon pur traité 30 mn par HCl	108,0
Nylon pur traité 60 mn par HCl	82,2
Catalyseur standard non réduit	89,0
Catalyseur standard réduit à 160°C	74,6

Le nylon sans platine traité 30 mn (durée d'imprégnation par le composé du platine) par HCl n'est pas affecté, mais il y a dégradation lorsque le traitement est prolongé à 60 mn.

Le dépôt du platine réduit la masse moléculaire du support, puisque l'indice de viscosité passe de 108,0 à 89,0. La formation du complexe nylon-platine s'accompagne de ruptures de chaînes qui ne sont pas dues à l'acidité de la solution, mais qui proviennent peut-être de la réduction partielle du

platine par le nylon.

L'activation du catalyseur fait encore baisser la masse moléculaire du support, puisque I_v décroît de 89,0 à 74,6. La réduction en platine métallique s'accompagne donc bien d'une dégradation des chaînes de polyamide, avec dégagement de NH_4Cl .

IV - 3. REDUCTION EN ATMOSPHERE INERTE ET CONCLUSIONS

L'activation des nylons platinisés est marquée par l'apparition de cristallites de platine, la formation de NH_4Cl et de traces d'hydrocarbures, la dégradation partielle du polymère. Tout cela laisse prévoir que le complexe de platine est réduit par le nylon lui-même.

Pour vérifier cette hypothèse, divers échantillons de catalyseur standard ont été traités à $160^\circ C$ soit par l'hydrogène, soit par l'argon en atmosphère statique ou dynamique, soit sous vide. La vitesse initiale d'hydrogénation du styrène a ensuite été déterminée pour tous ces solides, dans le microréacteur différentiel. La température de la réaction est $50^\circ C$, l'hydrogène du mélange réactionnel ne risque alors pas de réduire le catalyseur (voir IV - 2.b). Les pressions partielles sont 20 torr de styrène et 740 torr d'hydrogène. De plus, ces échantillons sont examinés par diffraction de rayons X et leur couleur est notée. Tous ces résultats sont rassemblés dans le tableau IX.

TABLEAU IX

Traitement du catalyseur	Vitesse initiale à $50^\circ C$ (moles/sec/g)	Présence de Pt métallique (décelée par diffraction R.X.)	Couleur du catalyseur (après traitement)
-	$0,003 \cdot 10^{-7}$	non	doré
Courant H_2 , $160^\circ C$	$0,30 \cdot 10^{-7}$	oui	brun foncé
Courant A, $160^\circ C$	$0,47 \cdot 10^{-7}$	oui	brun foncé
500 torr A statique $160^\circ C$	$0,11 \cdot 10^{-7}$	oui	brun foncé
Vide 10^{-5} torr $160^\circ C$	$0,36 \cdot 10^{-7}$	oui	brun foncé

Il faut d'abord remarquer que l'apparition de l'activité correspond dans tous les cas à l'apparition de cristallites de platine métallique et au passage du beige au brun foncé de la couleur du catalyseur.

Alors qu'un nylon platinisé non traité par H_2 , dont la température n'a pas dépassé la température de séchage à l'air ($120^\circ C$), est pratiquement inactif, les activités des catalyseurs ayant subi les divers traitements à $160^\circ C$ énumérés dans le tableau IX sont du même ordre de grandeur. De plus, les spectres de diffraction de rayons X de tous ces échantillons sont identiques. Cette série de tests montre que le nylon n'a pas besoin d'être traité par l'hydrogène à $160^\circ C$ pour montrer une activité à $50^\circ C$, puisque le traitement sous argon ou sous vide à $160^\circ C$ conduit à la même activité catalytique à $50^\circ C$. Il est évident que le mélange réactionnel qui contient jusqu'à 740 torr d'hydrogène est susceptible de réduire le catalyseur. Mais cette activation ne semble pas intervenir à $50^\circ C$, car le catalyseur est pratiquement inactif s'il n'a pas été porté au préalable à $160^\circ C$ soit en atmosphère de H_2 , soit en atmosphère de A, soit sous vide (10^{-5} torr). Le séchage du catalyseur à l'air à $120^\circ C$ est de même incapable de développer une activité catalytique.

L'activation est donc bien produite par une réaction entre le platine et le nylon. Une telle auto-réduction a d'ailleurs été observée par DUNWORTH et NORD⁽⁴⁸⁾ sur le palladium déposé sur le polychlorure de vinyle. En effet, ces auteurs trouvent que l'activation peut être produite à froid par une réaction lente entre le polymère et $PdCl_2$, réaction qui fait apparaître du Pd métallique (voir I - 2.a).

Cette autoréduction a pour conséquence de faire apparaître des cristallites de Pt métallique à l'intérieur même du grain de nylon, puisqu'il y a pénétration du grain par H_2PtCl_6 (voir III - 3). Ceci est confirmé par les examens au microscope électronique des coupes de catalyseur (voir V - B). Les spectres de diffraction de rayons X ne donnent donc pas seulement des renseignements sur le platine de la surface du catalyseur, mais plutôt sur le platine global contenu à l'intérieur du grain, et c'est pourquoi aucune activité catalytique ne peut être reliée à la mesure de la taille moyenne des cristallites.

Dans toutes les expériences décrites dans les chapitres suivants, les catalyseurs sont réduits à $160^\circ C$ ou à $220^\circ C$ dans un courant d'hydrogène. En effet, l'activation est opérée "in situ" et, par souci de simplification, pour ne pas introduire de manoeuvres de purge supplémentaires, seul l'hydrogène a été utilisé comme milieu d'activation. Dans ce cas, il est possible que ce soit l'hydrogène qui réduise le platine de surface, alors que le reste du platine est réduit par le nylon. Mais, en tout état de cause, l'activité

est sensiblement la même que la réduction soit faite en atmosphère inerte ou en atmosphère d'hydrogène (tableau IX).

Ainsi donc, en accord avec IZUMI ⁽¹²⁾, mais contrairement à HARRISON et RASE ⁽¹⁴⁾, la présence de platine métallique a été mise en évidence. Cette divergence de résultats peut s'expliquer par le fait que nos échantillons contiennent plus de Pt (0,8 % au lieu de 0,45 %), car le temps d'imprégnation est plus long (30 mn au lieu de 20 mn). HARRISON et RASE ont peut être aussi utilisé une méthode d'analyse par diffraction de rayons X moins sensible que la nôtre.

Une remarque importante peut être faite au sujet de leurs catalyseurs. Ces auteurs supposent que le platine actif est monoatomiquement dispersé et se trouve fixé sur les groupes amides. Les distances interréticulaires du cristal de Pt ne seraient donc pas respectées.

Or, la température de fusion du platine est très élevée (1773°C), et la chaleur de sublimation (Pt cristal → Pt gaz) à 25°C est de 122 Kcal/mole. Ces valeurs très élevées indiquent que la cohésion du cristal de Pt métallique est très grande.

Pour que cette cohésion soit détruite, comme HARRISON et RASE le supposent, il faut donc que le métal soit lié très fortement au support, même après l'activation. Si la liaison métal-support est très forte, cela revient à dire que le platine n'est pas métallique.

Or, nous avons mis en évidence la présence de Pt métallique dans nos catalyseurs (sans toutefois pouvoir préciser le taux de réduction). Ceux-ci sont très semblables par leur préparation et leurs propriétés à ceux de HARRISON et RASE. Leur théorie est donc peu vraisemblable, sauf si du platine non réduit, lié au support, subsiste après l'activation et est catalytiquement actif.

CHAPITRE V

MESURE DES SURFACES METALLIQUES

Un des problèmes les plus importants dans le domaine des catalyseurs métalliques est la détermination des relations entre l'activité catalytique et l'aire de la surface métallique ou d'autres propriétés de la surface (nombre d'atomes métalliques en position particulière dans le cristallite, existence d'espèces actives non entièrement réduites).

Cette question se pose en particulier dans le cas du platine déposé sur nylon 66. En effet, bien que du platine métallique ait été mis en évidence par diffraction de rayons X, il n'a pas été possible d'estimer le taux de réduction de ce platine, donc de déterminer si la catalyse par du platine ionique contribue de manière importante ou non. La réponse à cette question intervient dans l'explication du fonctionnement en catalyse des nylons platinisés.

De plus, l'activité catalytique ne peut être reliée au pourcentage total de platine et à la taille des particules métalliques puisqu'une grande partie de celui-ci se trouve à l'intérieur du nylon et est de ce fait inefficace en catalyse. Des mesures de surface métallique sont donc nécessaires.

Deux techniques ont été utilisées pour déterminer le taux de platine accessible aux réactifs, la chimisorption sélective de gaz et la microscopie électronique.

V - A.1 - MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

Les adsorbats chimiques sont essentiellement l'hydrogène et l'oxygène. Le monoxyde de carbone est aussi utilisé, mais il présente l'inconvénient de s'adsorber sur les métaux sous deux formes différentes, la forme linéaire et la forme pontée, dont les proportions sont variables ^(94, 19).

La méthode de chimisorption de l'oxygène a été développée au cours de ces dernières années. CHARCOSSET et coll. ⁽⁹⁴⁾, admettant que O₂ est adsorbé sous la forme Pt-O, obtiennent de bonnes concordances avec les mesures de chimisorption de CO.

Sur le platine, l'équation générale



est admise par de nombreux auteurs : GRÜBER à 350°C ⁽⁹⁵⁾, BENSON et BOUDART à 20°C ⁽⁹⁶⁾, GERMAIN à 20°C ⁽²⁸⁾.

Cependant, cette stoechiométrie est contestée. Pour FUSY et coll. ⁽⁹⁷⁾, l'étude par désorption éclair de O₂ adsorbé sur un filament de Pt montre que la forme Pt₂O ou Pt₄O₂ est présente à 25°C. Mais il faut noter que le fil de Pt est recristallisé à haute température, ce qui a pour effet de faire apparaître préférentiellement des plans 111 en surface et sans doute de changer les propriétés d'adsorption du solide. WILSON et HALL ⁽⁹⁸⁾ constatent que des mesures faites après le frittage de Pt-Al₂O₃ à des températures croissantes montrent que la quantité d'oxygène chimisorbé reste constante tandis que la surface du platine décroît.

Dans le cas de H₂, la stoechiométrie de la réaction d'adsorption soulève aussi des controverses.

Pour BEECK ⁽¹⁰⁰⁾, SPENADEL et BOUDART ⁽⁹⁹⁾, GRÜBER ⁽⁹⁵⁾, WILSON et HALL ⁽⁹⁸⁾, le rapport H/Pt_{surface} est de 1.

MEARS et HANSFORD ⁽¹⁰¹⁾, BENTON ⁽¹⁰²⁾ proposent la valeur 2 pour ce même rapport.

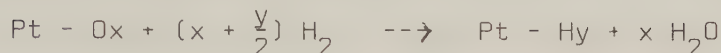
Les divergences observées proviennent sans doute des propriétés différentes des catalyseurs (dispersion du Pt, exposition préférentielle de certaines faces cristallines) et de modes opératoires de titration par chimisorption des gaz différents.

BORESKOV ⁽¹⁰³⁾, utilisant un appareil volumétrique statique a montré que le rapport H/Pt_{surface} est de 2 à 25°C, mais atteint la valeur 1 vers 250°C. GERMAIN et coll. ⁽²⁸⁾ trouvent H/Pt_{surface} = 2 à 25°C dans un appareil gravimétrique, mais, après pompage sous vide, un atome d'hydrogène est désorbé par site de platine à 25°C et il ne reste que la forme Pt - H. Il semble donc que, à 25°C, deux H soient adsorbés par site de Pt, l'un de manière irréversible, l'autre de manière réversible. Ce dernier peut être désorbé soit par pompage sous vide à 25°C, soit par chauffage à 250°C.

Néanmoins, il n'est pas impossible qu'une stoechiométrie différente de celle représentée par le rapport H/Pt = 1 provienne de la très grande dispersion du métal. Une nouvelle explication a été proposée par BOND ⁽³⁷⁾ qui montre qu'un rapport H/Pt_{surface} supérieur à 1 peut être dû à l'existence d'atomes métalliques appelés sites B₅ en position particulière dans le cristallite.

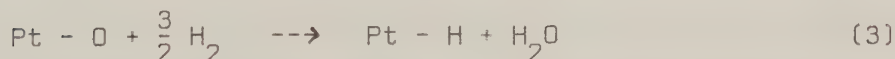
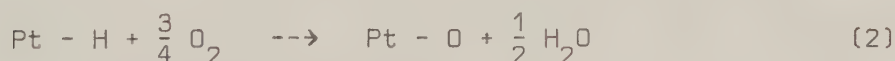
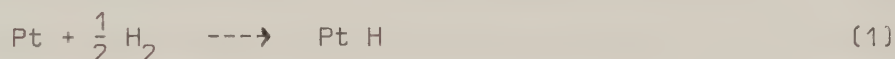
GRÜBER ⁽⁹⁵⁾, puis BOUDART et BENSON ⁽⁹⁶⁾ ont proposé une nouvelle méthode de titration qui consiste à déterminer la surface métallique du platine en combinant les chimisorptions d'O₂ et de H₂. Le platine est décontaminé

par un traitement à haute température et les réactions suivantes sont effectuées :



L'eau formée reste adsorbée irréversiblement sur le support et le cycle de réactions peut être recommencé plusieurs fois. Les valeurs de x et y déterminées par GRÜBER ⁽⁹⁵⁾ et BOUDART et BENSON ⁽⁹⁶⁾ sont toutes deux égales à 1 comme du reste celle de z. Ces valeurs ont été confirmées par GERMAIN ⁽²⁸⁾ et MUTIN ⁽²¹⁾. Puisque $3/2 \text{H}_2$ sont consommés sur le catalyseur au lieu de $1/2 \text{H}_2$, cette méthode de titration est trois fois plus sensible que la chimisorption simple.

Cependant, WILSON et HALL ⁽⁹⁸⁾ s'appuyant sur leurs résultats de chimisorption de O_2 , contestent la validité de la méthode. MEARS et HANSFORD ⁽¹⁰¹⁾ supposent que, du fait de l'adsorption de l'eau sur le catalyseur, y peut être différent de z. Cependant, BOUDART et coll. ⁽¹⁰⁴⁾, utilisant les techniques volumétrique et gravimétrique sur du noir de Pt de surface spécifique connue, concluent que la titration est bien représentée par les équations :



Malgré les divergences observées par différents auteurs, les chimisorptions isolées ou successives de O_2 et de H_2 sont les méthodes qui actuellement rendent le mieux compte de la surface métallique d'un catalyseur.

Les résultats remarquables reliant l'activité catalytique à la surface métallique mesurée par la méthode de BOUDART et coll ^(2,21,28,30) nous ont fait choisir cette méthode. Celle-ci a les avantages d'être plus sensible qu'une chimisorption simple et de ne pas nécessiter de dégazage préalable du catalyseur par chauffage à haute température qui est impossible à effectuer sur les solides étudiés dans ce travail, le nylon fondant à 260°C environ.

Les mesures de chimisorption sont le plus souvent faites dans des appareils statiques, volumétriques ou gravimétriques ⁽¹⁷⁾. En admettant que l'accessibilité d'un catalyseur standard à 0,8 % de Pt est de l'ordre de 0,01 la quantité de H₂ nécessaire à la titration est de 0,013 cm³/g.

Des essais de titration effectués dans un appareil volumétrique statique n'ont pas donné de résultats cohérents, la quantité de H₂ chimisorbée étant trop faible.

Le poids d'oxygène nécessaire à la titration, estimé à partir des mêmes hypothèses est d'environ 10⁻⁵ g par gramme de catalyseur. La mesure gravimétrique n'est donc pas assez sensible, les électrobalances pouvant détecter des variations de poids de l'ordre de 10⁻⁶ g.

Les méthodes dynamiques chromatographiques connaissent actuellement un certain succès. L'analyse frontale permet de déterminer en une seule mesure les quantités adsorbées réversiblement et irréversiblement.

GRÜBER ^(69, 105) a mis au point la méthode d'élution pour la détermination des surfaces métalliques par chimisorption irréversible : un courant de gaz vecteur inerte est passé sur l'échantillon de catalyseur réduit et une quantité connue d'adsorbat (CO ou H₂) est injectée sur le lit catalytique. La quantité d'adsorbat non chimisorbée et restant donc dans le courant de gaz vecteur est mesurée par la cellule de conductibilité thermique d'un chromatographe. La quantité d'adsorbat retenue est obtenue par différence. Cette technique est simple et très sensible. Elle permet de déterminer rapidement les quantités chimisorbées irréversiblement et, accessoirement d'établir la forme de l'isotherme d'adsorption à partir de la forme du pic d'élution ⁽⁶⁹⁾.

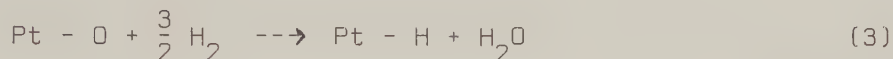
La technique chromatographique d'élution a été reprise avec succès par WEIDENBACH et coll. ⁽¹⁰⁷⁾, FIGUERAS et coll. ⁽⁷⁰⁾ et BROOKS et coll. ⁽¹⁰⁶⁾.

Nous avons donc choisi de déterminer la surface métallique des nylons platinisés par la titration par H₂ de l'oxygène chimisorbée sur le catalyseur en utilisant la technique d'élution chromatographique. Le détecteur d'un catharomètre est en effet capable de détecter des quantités de H₂ inférieures à 10⁻³ ml (N.T.P.).

V - A.2 - DESCRIPTION DU PROCEDE ET MISE AU POINT

L'appareil utilisé est décrit dans le paragraphe II - 3 et la figure 13. Le catalyseur, placé dans la colonne du chromatographe est réduit dans H₂ à 160°C, puis il est balayé par un débit constant d'azote à la température de la titration, pendant 15 h. Il est ensuite saturé par des injections répétées d'oxygène en excès. Puis des injections consécutives des incréments

de volume connu (de 0,01 à 0,2 cm³) d'hydrogène sont effectuées jusqu'à saturation. Une fraction de chaque incrément de volume d'hydrogène n'est pas retenue par le catalyseur et est détectée par chromatographie. Ces mesures permettent donc de connaître les fractions retenues par le catalyseur. La somme de ces fractions représente la quantité totale d'hydrogène consommé par la réaction (3), en supposant que le Pt sur nylon 66 se comporte de la même manière que dans les catalyseurs conventionnels au platine.



Cette quantité ($\frac{3}{2} \text{H}_2$) est appelée hydrogène consommé ou retenu, car elle correspond à la formation de l'eau et à la chimisorption sur Pt et non à la chimisorption simple.

Du fait de la grande sensibilité de détection de H₂ dans le gaz vecteur N₂ et de la faible sensibilité de détection de l'eau (reliée aux différences de conductibilité thermique ⁽⁶⁸⁾), celle-ci, en admettant qu'elle soit désorbée et qu'elle ne s'adsorbe pas physiquement sur les conduites de l'appareil, n'intervient pas à plus de 5 % dans la mesure.

La figure 17 représente les quantités de H₂ retenu à la surface d'un catalyseur standard en fonction du nombre d'injections. La mesure est faite dans les conditions suivantes : 1,00 g de catalyseur standard, 160°C, débit azote 0,45 cm³/sec, 0,181 cm³ H₂ par injection.

La saturation n'est pas immédiate puisqu'il faut 10 injections (et jusqu'à 15 dans certains cas) pour que le pic de H₂ non retenu soit constant.

Un tel phénomène ne se produit pas avec des catalyseurs conventionnels au platine ^(69, 70, 105) et nous l'avons vérifié en opérant la titration sur du noir de Pt à 160°C dans les mêmes conditions que précédemment. Ces catalyseurs retiennent en effet la totalité des premiers incréments de H₂ injecté et, lorsqu'ils sont saturés, les pics d'élution sont constants et identiques.

Ce phénomène n'empêche pas la mesure de la quantité de H₂ consommé par le nylon platinisé. Il suffit d'additionner les quantités consommées à chaque injection.

La moyenne des dernières injections fournit la hauteur du pic lorsque le catalyseur est saturé. Sachant que cette hauteur correspond au volume connu de H₂ injecté, une règle de trois permet le calcul du volume correspondant à chaque pic disparu, d'où le volume consommé.

L'erreur sur la détermination de ce volume est donc 10 à 15 fois (suivant le nombre d'injections) l'erreur sur la mesure du pic de saturation. La méthode utilisée est donc peu précise. Néanmoins, lorsque des mesures sont répétées sur un même catalyseur dans des conditions rigoureusement identiques, avec le même nombre d'injections, les quantités trouvées sont reproductibles à $\pm 10 \%$.

V - A.2 - a) Tests préliminaires

Plusieurs vérifications ont été faites sur divers catalyseurs. Pour une titration donnée, la hauteur de pic d'hydrogène est proportionnelle à sa surface. La figure 18 montre que dans une série d'injections sur le catalyseur standard, la hauteur des pics est proportionnelle à leur surface mesurée au planimètre et elle est donc proportionnelle à la quantité de H_2 passant dans le détecteur.

A côté d'une rétention irréversible d'hydrogène, une chimisorption réversible a été constatée, qui a pour effet d'étaler les pics de H_2 et de réduire leur hauteur. Aussi, le coefficient de proportionnalité entre la hauteur et la surface varie d'un catalyseur à l'autre selon l'importance de l'adsorption réversible, mais pour une titration donnée sur un catalyseur donné, ce coefficient est constant.

Il a été vérifié que les quantités de H_2 retenu sont indépendantes du volume de O_2 injecté, toujours en très grand excès. De plus, les quantités de H_2 retenu sont indépendantes de l'intervalle de temps entre la dernière injection de O_2 et la 1ère injection de H_2 . Cet intervalle a été fixé à 5 mn.

A toute température, il n'a été constaté aucune consommation de H_2 par le réacteur ou par le nylon 66 pur.

La hauteur du pic de saturation varie suivant l'intervalle de temps entre deux injections de H_2 , car une désorption lente et non mesurable suit la titration. Cet intervalle de temps a été fixé arbitrairement à 3 mn.

V - A.2 - b) Influence de la température

Tous les autres paramètres étant constants, la quantité de H_2 consommé par 1 g de catalyseur standard a été portée en fonction de la température (fig. 19) de la titration par le catalyseur réduit par H_2 à $160^\circ C$. Un maximum apparaît à $160^\circ C$. Ce maximum peut être dû au fait que les réactions chimiques représentées par les équations (2) et (3) ne se produisent pas avec une vitesse suffisante lorsque la température est trop faible. En effet, les mesures à $25^\circ C$, à $100^\circ C$, à $160^\circ C$ et à $200^\circ C$ ont toutes été faites

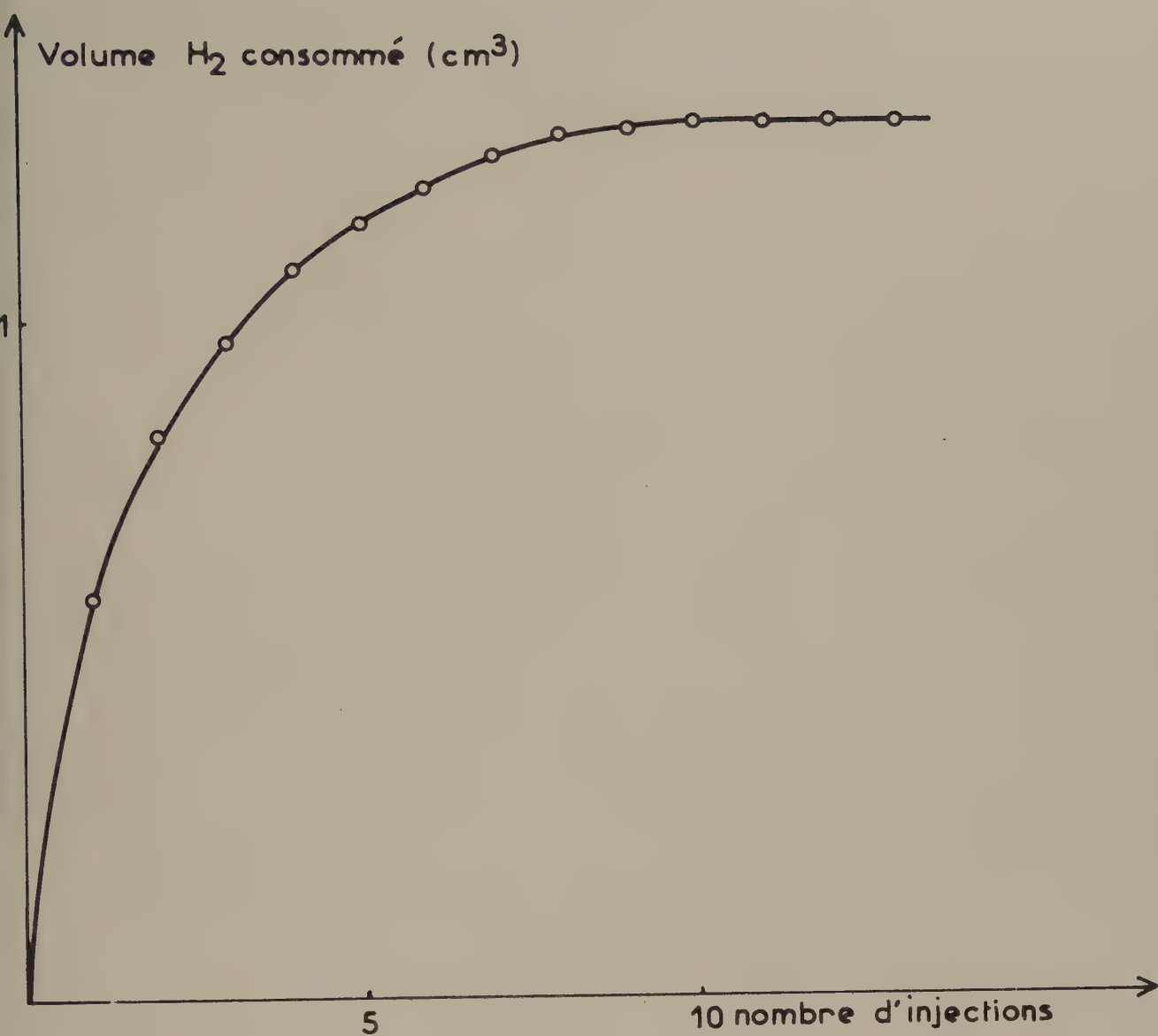


Figure 17: Volume d'hydrogène consommé à 160°C par 1 g de catalyseur standard en fonction du nombre d'injections.

(Débit azote 0,45 cc/mn, 0,181 cm^3 H_2 dans la boucle d'injection)

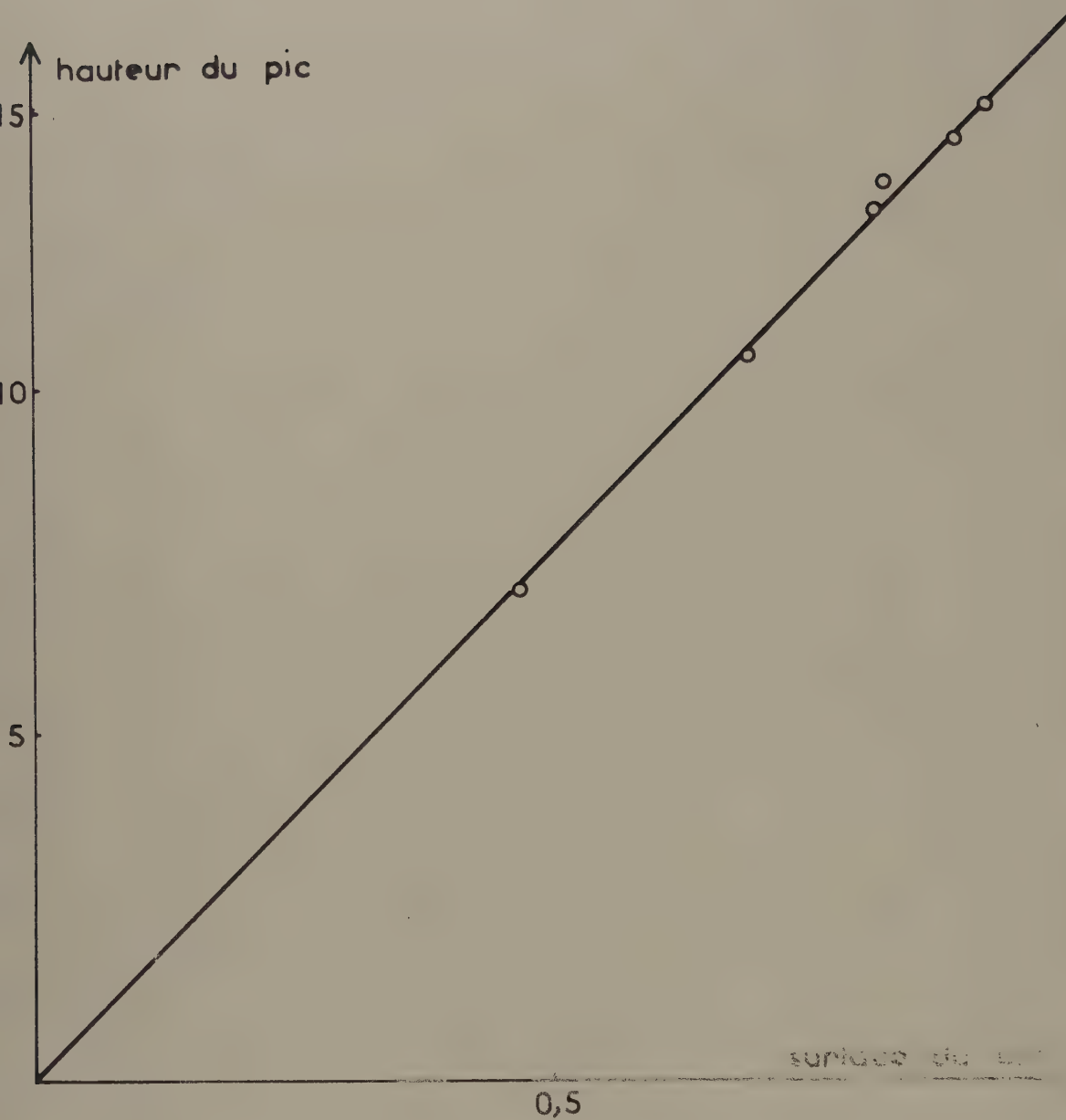


Figure 18: Hauteur de pics consécutifs d' H_2 passant dans le détecteur en fonction de leur surface pour une même titration à $100^\circ C$.

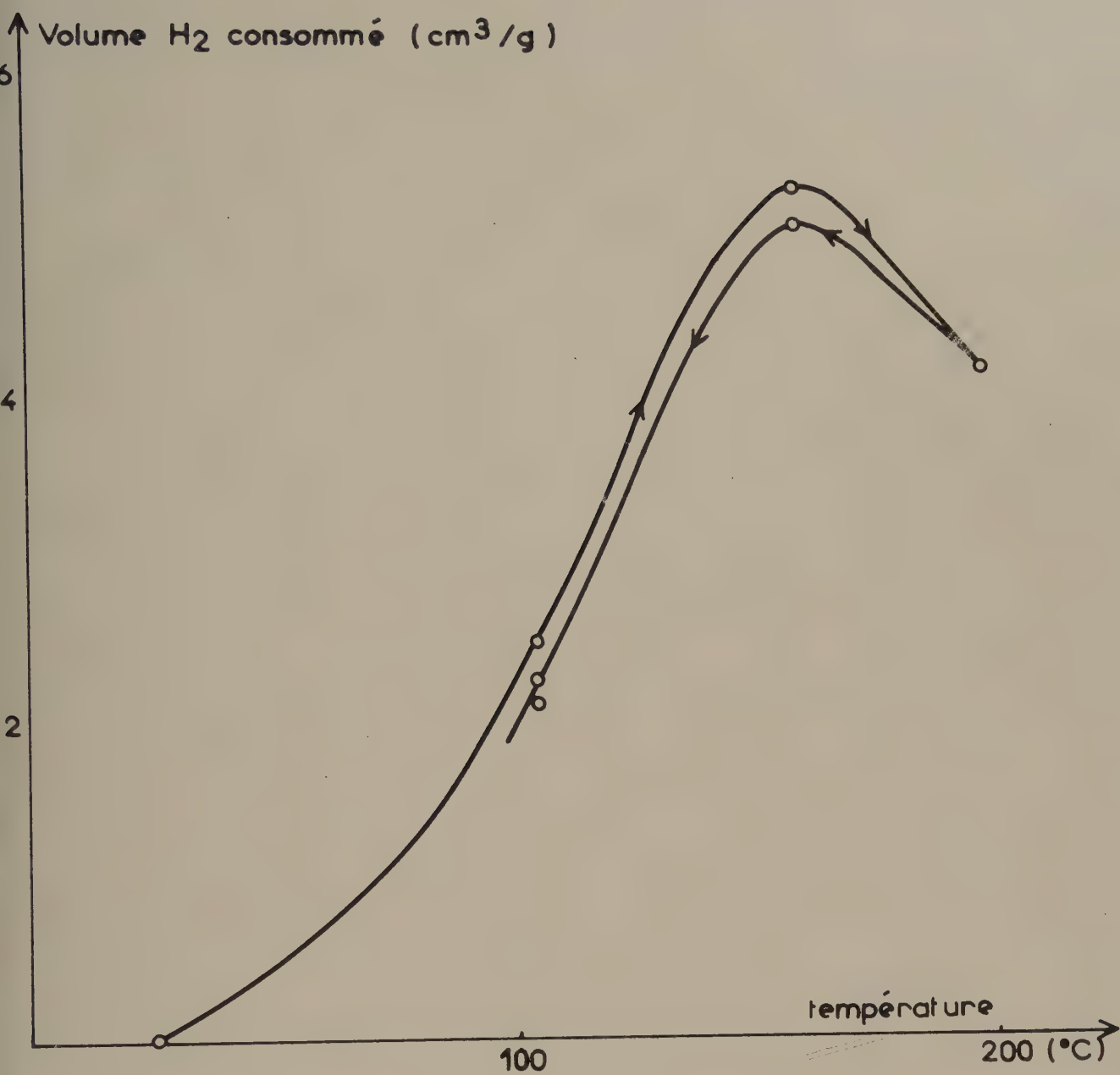


Figure 19: Volume de H_2 consommé sur un catalyseur standard en fonction de la température.
(débit azote 0,45 cc/mn, 0,020 cm^3 H_2 dans la boucle d'injection).

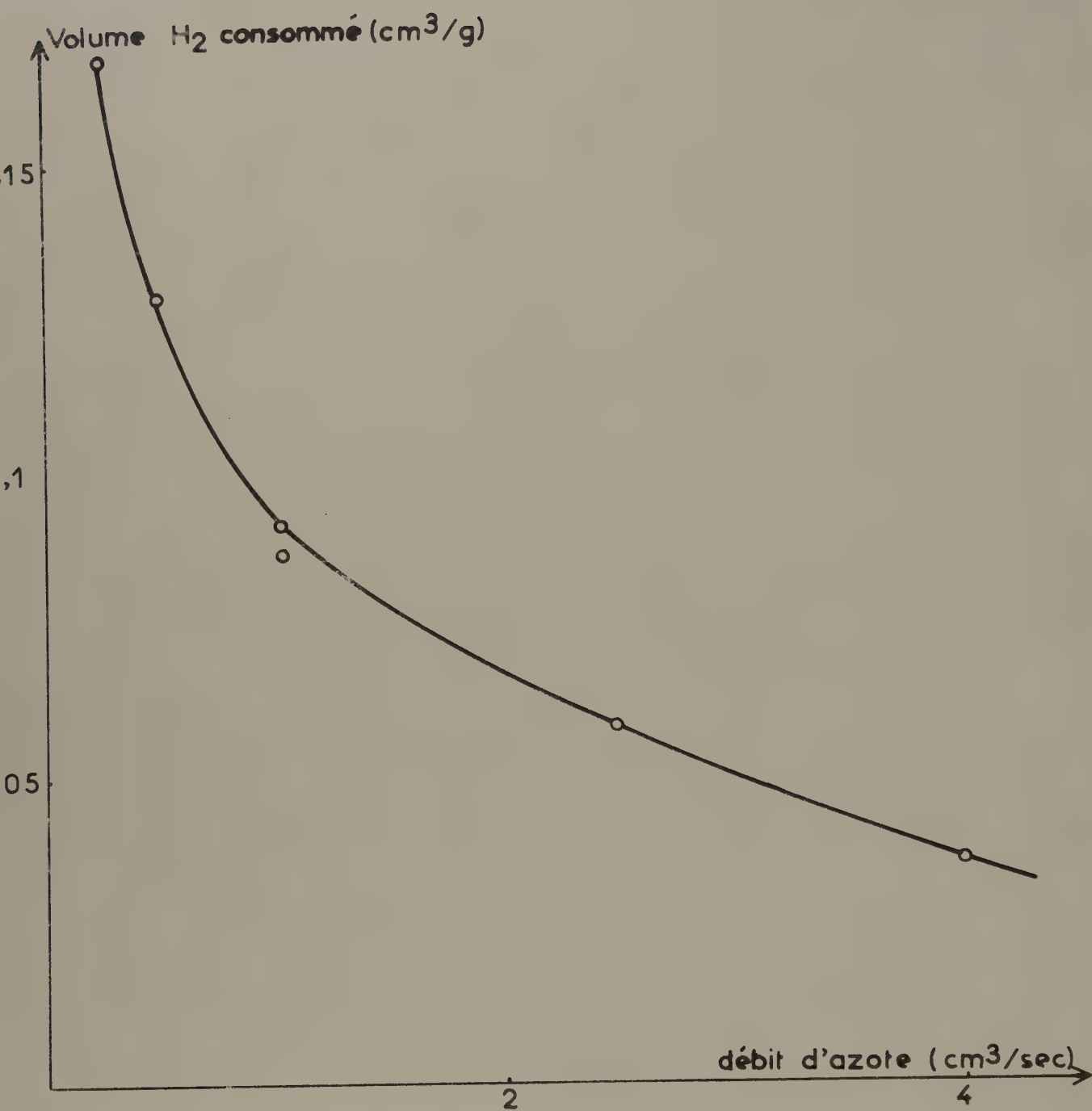


Figure 20: Volume de H₂ consommé sur un catalyseur standard à 160°C en fonction du débit du gaz vecteur

(0,181 cm³ H₂ dans la boue d'injection)

sur le même échantillon de catalyseur.

D'autre part, la fig. 19 montre que l'envoi d' O_2 pur et la titration par H_2 à la même température du même échantillon de catalyseur n'altère pas celui-ci, même à $200^\circ C$, puisque les quantités mesurées sont sensiblement les mêmes, que les mesures soient faites par ordre de températures croissantes ou décroissantes.

La température de la titration a donc été fixée à $160^\circ C$.

V - A.2 - c) Influence du débit du gaz vecteur

La figure 20 montre la variation de la quantité de H_2 consommé à $160^\circ C$ en fonction du débit du gaz vecteur. Cette quantité décroît quand le débit augmente. Ce phénomène pourrait avoir deux causes.

La première serait l'adsorption réversible. Du fait du faible écart de temps entre chaque injection, il entre dans la mesure de H_2 consommé une certaine part d'adsorption réversible. Lorsque le catalyseur est balayé par de grands débits d'azote, la quantité adsorbée réversiblement est plus faible parce que le temps de contact est plus court et également le gaz adsorbé se désorbe rapidement.

La seconde explication ferait intervenir la diffusion intergranulaire. Lorsque le débit d'azote est grand, un gradient de concentration de H_2 pourrait se produire à travers le lit catalytique, ce qui influencerait sur l'adsorption réversible, puisque celle-ci dépend de la pression de H_2 .

Un débit moyen de $0,45 \text{ cm}^3/\text{sec}$ de gaz vecteur a été choisi. Notons qu'un tel phénomène ne se produit pas avec le platine sur supports minéraux conventionnels ⁽⁶⁹⁾ et nous l'avons vérifié avec du noir de Pt (4,30 et $4,36 \text{ cm}^3/\text{g}$ de H_2 consommé pour des débits respectifs de $0,45$ et $1,08 \text{ cm}^3/\text{sec}$ de N_2).

V - A.2 - d) Influence de la quantité de H_2 injectée

La figure 21 représente la quantité de H_2 consommée à $160^\circ C$ par 1 g de catalyseur standard en fonction du volume de H_2 présent dans la boucle d'injection. Ce volume est obtenu soit en faisant varier le volume d'injection, soit en faisant varier la composition du mélange $H_2 - N_2$. Les deux courbes se superposent. La quantité de H_2 retenu irréversiblement selon l'équation (3) ne doit pas dépendre de la pression de ce gaz, alors que celle adsorbée réversiblement en dépend nécessairement. Il est probable que la courbe de la figure 21 extrapolée vers l'origine des abscisses traduit ainsi la consommation de H_2 selon l'équation (3), en l'absence de l'adsorption réversible. La valeur obtenue ($0,02 \text{ cm}^3 H_2$) est d'ailleurs voisine de la quan-

tité limite retenue lorsque le débit de N_2 devient grand (fig. 20).

V - A.3 - CONCLUSIONS

La titration par H_2 de l'oxygène chimisorbé sur le nylon platinisé semble procéder d'une manière différente de celle du platine sur supports minéraux conventionnels.

Dans le cas présent, la saturation du catalyseur n'est pas immédiate. BROOKS et coll. ⁽¹⁰⁶⁾ ont observé le même phénomène en chimisorbant CO à 25°C sur des catalyseurs au nickel et à - 78°C sur du noir de Pt. Trois causes sont possibles d'après ces auteurs :

1) Une lente réorientation du CO chimisorbé de la forme pontée à la forme linéaire ; ceci est à exclure dans notre cas puisque l'adsorbat utilisé est H_2 .

2) Une compétition entre CO et H_2 restant de la réduction. Ceci est aussi impossible dans le cas présent, car le catalyseur est d'abord saturé par O_2 et H_2 est utilisé au lieu de CO.

3) Des effets de diffusion due à une structure poreuse. Ceci est possible, mais peu probable. Dans ce cas, la porosité devrait être très fine, puisqu'elle n'est pas accessible à un adsorbat comme le krypton qui sert à déterminer la surface spécifique du nylon platinisé. Les quantités de H_2 consommé devraient être les mêmes quels que soient le débit du gaz vecteur et le volume de H_2 présent dans la boucle d'injection, mais le nombre d'injections nécessaire pour arriver à saturation devrait augmenter avec les débits de gaz vecteur croissants et les volumes de H_2 injectés décroissants. Ceci n'est pas le cas, puisque le nombre d'injections nécessaire à la saturation est sensiblement le même quelles que soient les conditions.

Enfin, le volume de H_2 retenu irréversiblement sur le catalyseur standard ($0,02 \text{ cm}^3/\text{g}$) est du même ordre de grandeur que celui calculé en se basant sur une accessibilité de 0,01 du Pt ($0,130 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Il semble que dans le cas présent, il existe une certaine hétérogénéité des sites d'adsorption. A côté de sites de chimisorption irréversible de forte énergie, il se trouve des sites de chimisorption réversible de faible énergie. Cette chimisorption dépend du temps de contact et de la pression de H_2 (fig. 20 et 21) et sa vitesse est faible, ce qui explique que la saturation du catalyseur n'est pas immédiate.

Du fait des différences de comportement avec les catalyseurs conventionnels au platine, rien ne permet d'affirmer que les équations (1), (2) et (3) se produisent réellement sur nos catalyseurs. En particulier la valeur

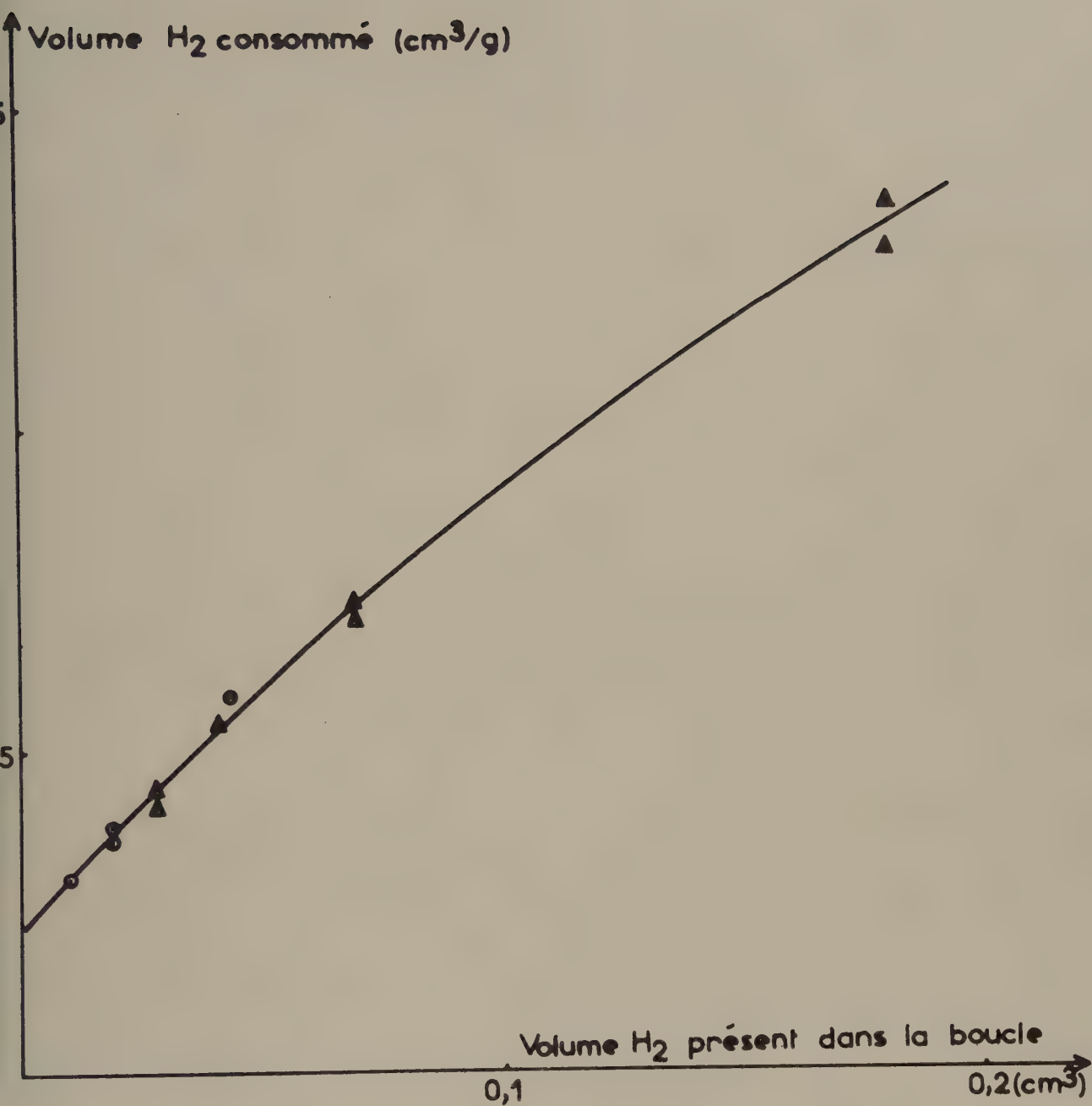


Figure 21 : Volume de H_2 consommé sur un catalyseur standard en fonction du volume de H_2 dans la boucle.

($160^\circ C$, débit azote $0,45 \text{ cm}^3/\text{sec}$)

○ Mélange à 0,82% H_2

△ Mélange à 5,6% H_2

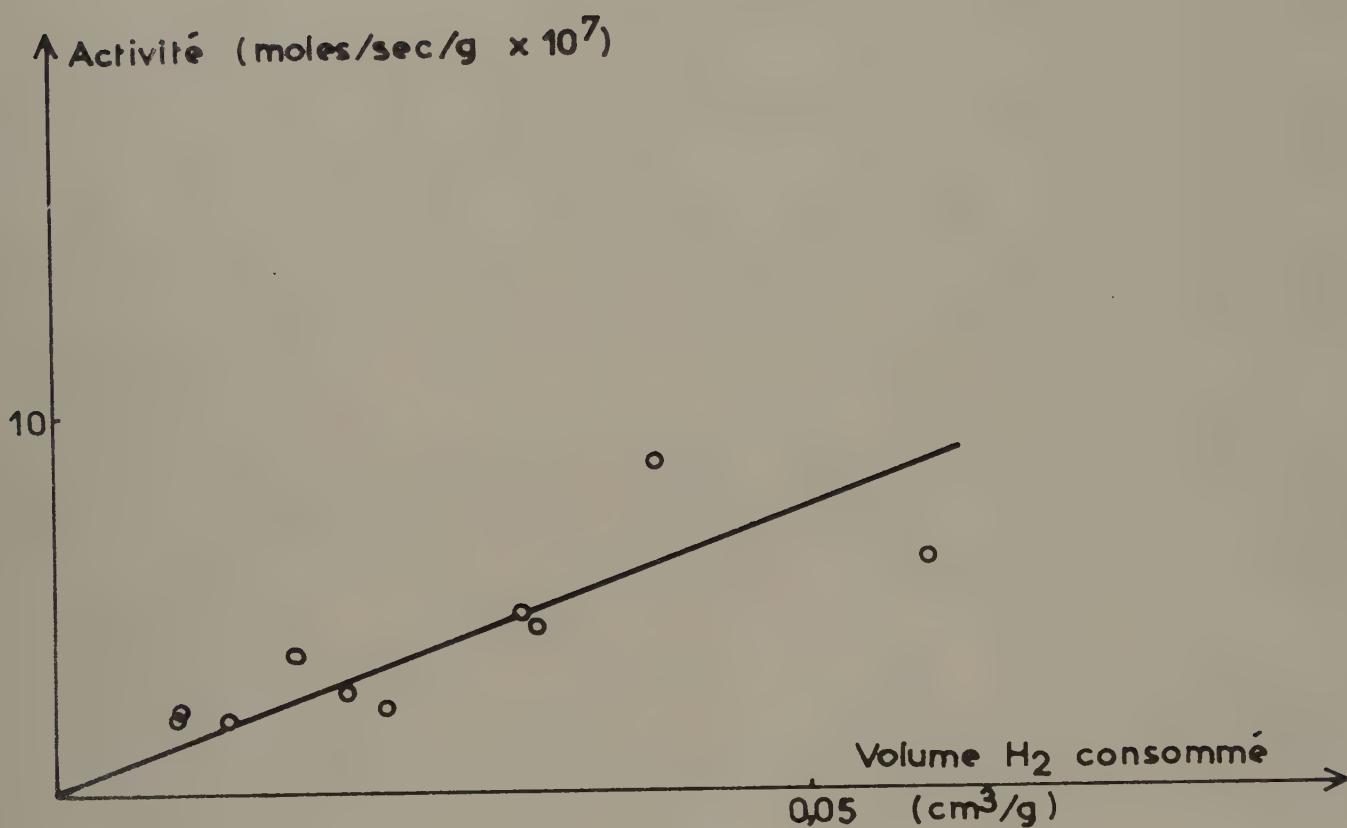


Figure 22 : Activité à 100°C de différents catalyseurs en fonction du volume de H₂ consommé à 160°C.

de $\frac{3}{2} \text{H}_2$ retenu par site de Pt (équation (3)) est tout à fait sujette à caution et ceci ne permet pas de déterminer la surface métallique dans l'absolu.

Néanmoins, si les mesures de surface sont faites dans des conditions rigoureusement identiques pour tous les catalyseurs, le rapport H/Pt surface doit rester constant et les mesures de rétention de l'hydrogène doivent au moins fournir des valeurs comparatives de la surface métallique.

Les conditions pour comparer les quantités retenues irréversiblement par différents catalyseurs ont été fixées de la manière suivante :

mesures faites par saturation avec dix à quinze injections de H_2 répétées toutes les 3 mn ; température 160°C ; débit d'azote $0,45 \text{ cm}^3/\text{sec}$; extrapolation à volume nul de la boucle d'injection.

La titration a été effectuée sur les solides préparés avec des concentrations de H_2PtCl_6 variables dans la solution mère (III - 1.c).

L'activité initiale de ces catalyseurs frais réduits dans H_2 à 160°C a été mesurée à 100°C pour l'hydrogénation du styrène en éthylbenzène (pressions partielles du styrène : 10 torr, hydrogène : 750 torr). Le tableau X montre l'activité et le volume de H_2 retenu irréversiblement par gramme de solide, dont les conditions de préparation sont mentionnées.

TABLEAU X

Catalyseur	H_2PtCl_6 dans la solution (g Pt/l)	Activité catalytique (moles/sec/g) $\times 10^7$	Volume H_2 retenu irréversiblement (cm^3/g)
I_1 (standard)	0,48	2,19	0,0085
I_2	0,40	2,26	0,022
I_3	0,30	6,05	0,061
I_4	0,20	8,80	0,040
I_5	0,10	4,30	0,033
I_6	0,05	2,11	0,008
I_8	0,05 (pH 2,3)	2,05	0,012
I_7	0,10 (pH 2,3)	2,54	0,019
I_{10}	0,20 (pH 2,3)	3,91	0,016
I_{11}	0,30 (pH 2,3)	4,68	0,031

Bien que les propriétés catalytiques de ces masses de contact dépendent des conditions de préparation selon une loi complexe, (voir paragraphe VI - 2.d et fig. 26), le volume de H_2 retenu irréversiblement suit sensiblement les mêmes variations que l'activité initiale.

Ceci est mieux illustré par la figure 22 où l'activité de chaque catalyseur est portée en fonction du volume de H_2 retenu irréversiblement par gramme de solide. Les points obtenus sont relativement dispersés, ce qui tient à la faible précision des mesures, mais la variation observée semble être linéaire et elle ne dépend pas des conditions de préparation.

V - B. ETUDE AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE

Divers échantillons ont été examinés au microscope électronique. La préparation est sous la forme d'une coupe de grain de $500 \text{ \AA}$ d'épaisseur environ, faite avec un ultramicrotome. L'examen confirme l'existence de nombreuses cristallites de Pt à l'intérieur du grain, mais la répartition et la taille de ces cristallites dépend du catalyseur examiné.

Sur les micrographies (fig. 23), le support de nylon est sombre et les cristallites de Pt sont aisément reconnaissables. Seul est actif en catalyse le platine situé sur le bord de la tranche. Il n'a pas été possible de relier de manière précise l'activité catalytique à la surface de Pt sur le bord de la tranche, ceci pour plusieurs raisons :

- 1) de petits cristallites peuvent échapper à l'examen micrographique,
- 2) l'épaisseur de la coupe peut varier d'un facteur 2 environ,
- 3) le plan de la surface du grain n'est pas forcément normal au plan de la photographie. Comme l'échantillon est vu par transmission, des cristallites situés près du bord de la coupe sur la photographie peuvent en fait faire partie de la surface,
- 4) il est possible que la coupe au microtome déplace les cristallites de platine de leur emplacement original. Certains peuvent être arrachés de la surface. Ceci a été observé sur quelques échantillons.

Néanmoins, une certaine correspondance entre l'activité et la concentration du Pt métallique près du bord de la coupe peut être observée. Les solides I_4 , I_{10} , I_1 qui ont des activités décroissantes (tableau XI) possèdent des concentrations superficielles de Pt décroissantes (fig. 23 a, b, c).

Notons que la taille moyenne des grains de platine du catalyseur standard (fig. 23 c) semble nettement plus grande que celle calculée à partir des mesures de diffraction de rayons X (IV - 2.c). Il peut y avoir deux causes



Figure 23 a
Catalyseur I₄

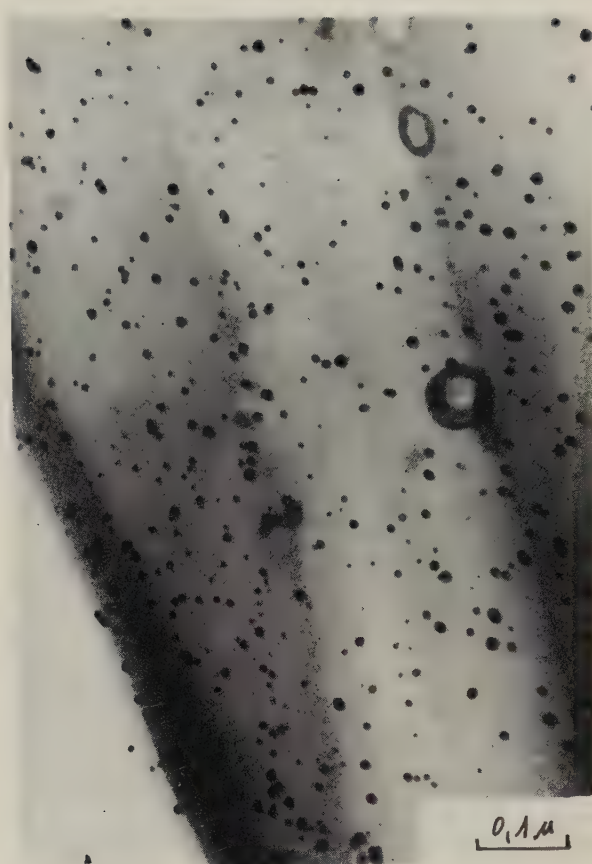


Figure 23 b
Catalyseur I₁₀

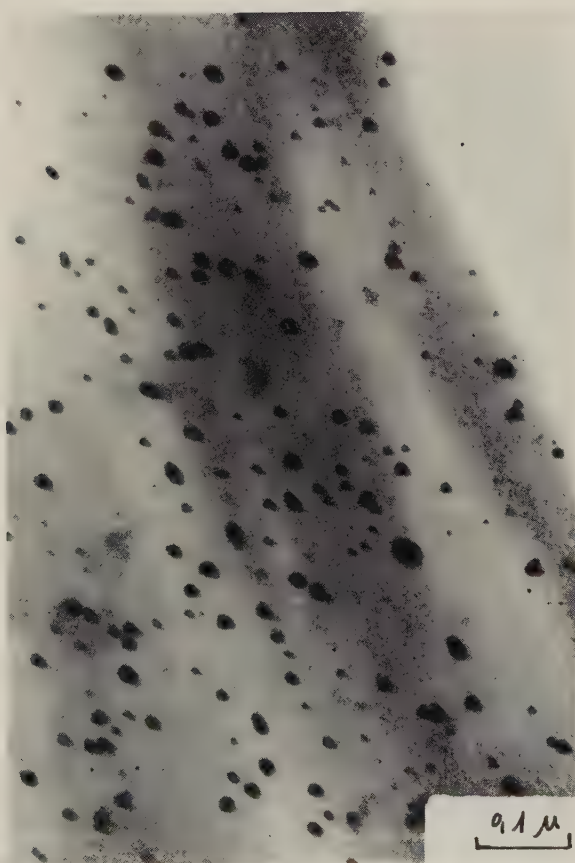


Figure 23 c
Catalyseur I₁ (standard)



Figure 23 d
Catalyseur K₂

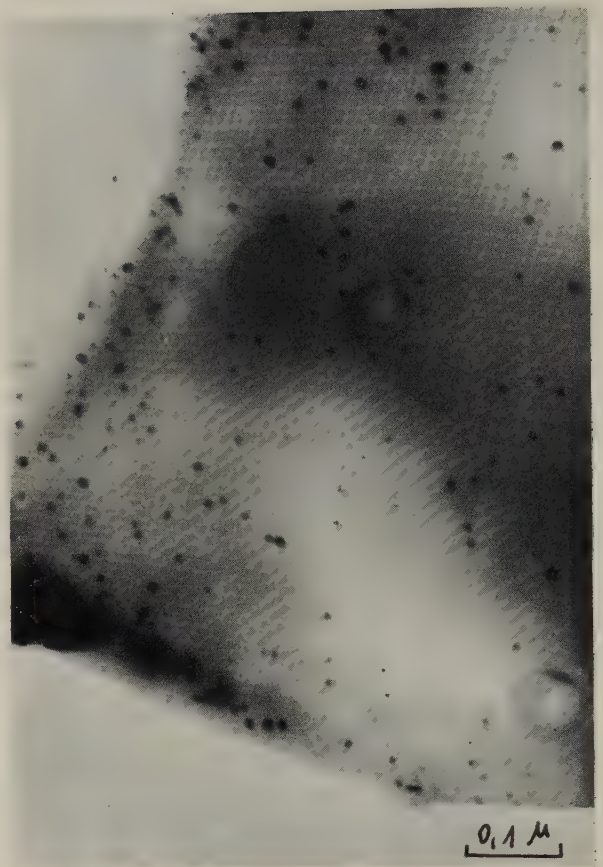


Figure 23 e
Catalyseur K₁

à cela :

1) les petites cristallites ($< 30 \text{ \AA}$) ne sont pas visibles sur la micrographie

2) les grains de platine sont constitués de plusieurs cristaux élémentaires.

Les propriétés des solides préparés dans l'éther (III - 4) suivent aussi les mêmes variations. Le solide non lavé K_2 laisse apercevoir en certains endroits une véritable croûte de Pt à sa surface (fig. 23 d) et il est plus actif que le solide lavé K_1 qui ne possède que des petits cristallites en surface (fig. 23 e).

L'accessibilité du Pt de ces deux catalyseurs est bien meilleure. En effet, si quelques particules de métal ont été décelées à l'intérieur même du grain de catalyseur K_2 , il semble que celles-ci proviennent plutôt du déplacement du métal par la coupe à l'ultramicrotome.

Pour le solide K_1 lavé au méthanol et à l'eau, la pénétration du platine est généralement faible et elle ne dépasse pas 1 micron. Cette pénétration partielle est sans doute due au lavage à l'eau. Mais il n'existe pas de Pt dans le coeur même du grain.

L'examen micrographique démontre donc bien l'existence de cristallites de platine aussi bien à l'intérieur du grain qu'à la surface. Le nombre de celles qui se trouvent en surface correspond grossièrement à l'activité catalytique qui est, pour les solides examinés, dans la séquence décroissante :

$$K_2 > I_4 > K_1 > I_{10} > I_1$$

V - C. CONCLUSIONS

Les clichés de microscopie électronique mettent clairement en évidence la présence de platine métallique à la surface du grain de nylon. L'activité catalytique semble être reliée à la quantité de ce platine.

Les mesures effectuées par la méthode de titration $\text{Pt-O}_2\text{-H}_2$ sont sensées rendre compte de l'aire métallique du catalyseur ⁽²⁾. Ces mesures effectuées sur différents nylons platinisés réduits dans H_2 à 160°C fournissent des valeurs relatives de l'aire métallique qui sont à peu près proportionnelles à l'activité spécifique initiale des catalyseurs (fig. 22).

Bien que la précision assez limitée de ces observations laisse subsister un doute, il est probable que l'activité catalytique est due uniquement à la présence superficielle du platine métallique et que les variations de cette activité proviennent essentiellement des variations de la surface métallique.

CHAPITRE VI

ETUDE COMPARATIVE DES ACTIVITES DE DIFFERENTS CATALYSEURS

Les hydrogénations catalytiques du noyau aromatique et de la double liaison éthylénique du styrène ont été étudiées dans le domaine de température de 50 à 220°C. L'énergie libre standard pour la formation du cyclohexane à partir du benzène est négative à ces températures et ne devient positive qu'au dessus de 277°C. Il en est de même pour la production de l'éthylcyclohexane à partir de l'éthylbenzène ($\Delta G^{\circ}_{227^{\circ}\text{C}} = - 3,4 \text{ Kcal/mole}$).

L'énergie libre standard de l'hydrogénation du styrène en éthylbenzène est négative au-dessous de 400°C et elle est égale à - 14,1 Kcal/mole à 227°C. Dans cette étude, le domaine de température utilisé permet donc de négliger la réaction inverse de déshydrogénation.

Enfin, il a été vérifié que l'hydrogénation du styrène ne se produit, entre 50 et 250°C ni dans le réacteur sans catalyseur, ni sur le nylon 66 pur. Toute hydrogénation thermique et toute catalyse par le support seul sont donc à exclure.

VI - 1. HYDROGENATION DU NOYAU AROMATIQUE

Afin de comparer les propriétés des catalyseurs préparés avec ceux de HARRISON et RASE ⁽¹⁴⁾, des tests d'hydrogénation du benzène ont été conduits sur le catalyseur standard. Les conditions de la réaction sont exactement les mêmes que celles fixées par HARRISON et RASE dans une de leurs expériences typiques : une masse de 0,3 g de catalyseur standard est réduite à 163°C sous courant de H_2 . Puis un mélange de 190 torr de benzène et de 570 torr de H_2 (soient 3 H_2 pour 1 C_6H_6) est passé sur le catalyseur à 163°C à un débit de 0,386 cm^3/sec . Dans les premiers instants de fonctionnement de la masse de contact, le rendement est de 0,8 % de cyclohexane et 0,3 % de cyclohexène.

Dans les mêmes conditions, les résultats obtenus par HARRISON et RASE sont sensiblement identiques : 0,9 % de cyclohexane et 0,35 % de cyclohexène.

Malheureusement, l'activité de nos catalyseurs décroît rapidement au cours du temps et elle ne se stabilise pas. Ceci provient sans doute du fait que le benzène utilisé contient des traces d'impuretés sulfurées qui

empoisonnent le catalyseur. Or, pour mener une étude d'activité dans de bonnes conditions, il faut que l'état stationnaire soit réalisé. Il n'a donc pas été possible d'étudier la réaction d'hydrogénation du benzène.

Mais ces résultats montrent tout de même que les solides étudiés possèdent les propriétés de sélectivité attendues, puisqu'ils sont capables de conduire à la formation du cyclohexène avec une bonne sélectivité.

VI - 2. HYDROGENATION DU STYRENE

VI - 2.a) Evolution de l'activité au cours du temps

Dans tous les cas, l'hydrogénation du styrène conduit à l'éthylbenzène avec une grande sélectivité (supérieure à 99 %). De faibles quantités d'éthylcyclohexane et d'éthylcyclohexène sont formées, mais elles sont pratiquement négligeables et il n'en est pas tenu compte dans la détermination de l'activité catalytique. Aucune trace de vinylcyclohexane n'a été décelée dans le mélange réactionnel.

Lorsque le solide est réduit pendant 1 h à 160°C ou à 220°C, la vitesse d'hydrogénation du styrène décroît dans les premiers instants de la catalyse. Au bout de 4 à 5 h, elle se stabilise à la moitié environ de l'activité initiale. Elle reste alors pratiquement constante pendant plus de 48 h. La vitesse de formation de l'éthylcyclohexane, lorsqu'elle est observée, suit les mêmes variations.

Pour être certain que le système n'évolue plus pendant les mesures, toutes les expériences sont faites après 15 h de fonctionnement du catalyseur à la température de la réaction.

VI - 2.b) Influence de la diffusion

Avec le microréacteur différentiel, les phénomènes dûs aux transferts de masse sont facilement rendus négligeables en ne considérant que la vitesse initiale, dans un domaine où le taux de transformation est proportionnel au temps de contact. Avec le réacteur à agitation, ces phénomènes sont évités, car c'est le rôle même de l'agitation de supprimer les transferts de masse.

La diffusion intragranulaire ne limite pas non plus la vitesse de réaction. En effet, la surface du solide est extrêmement faible ($0,15 \text{ m}^2/\text{g}$) et elle se rapproche de la surface géométrique ($0,06 \text{ m}^2/\text{g}$). Cette faible différence montre que le volume des micropores, s'ils existent, est négligeable et que la diffusion dans les pores ne limite pas la vitesse de réaction.

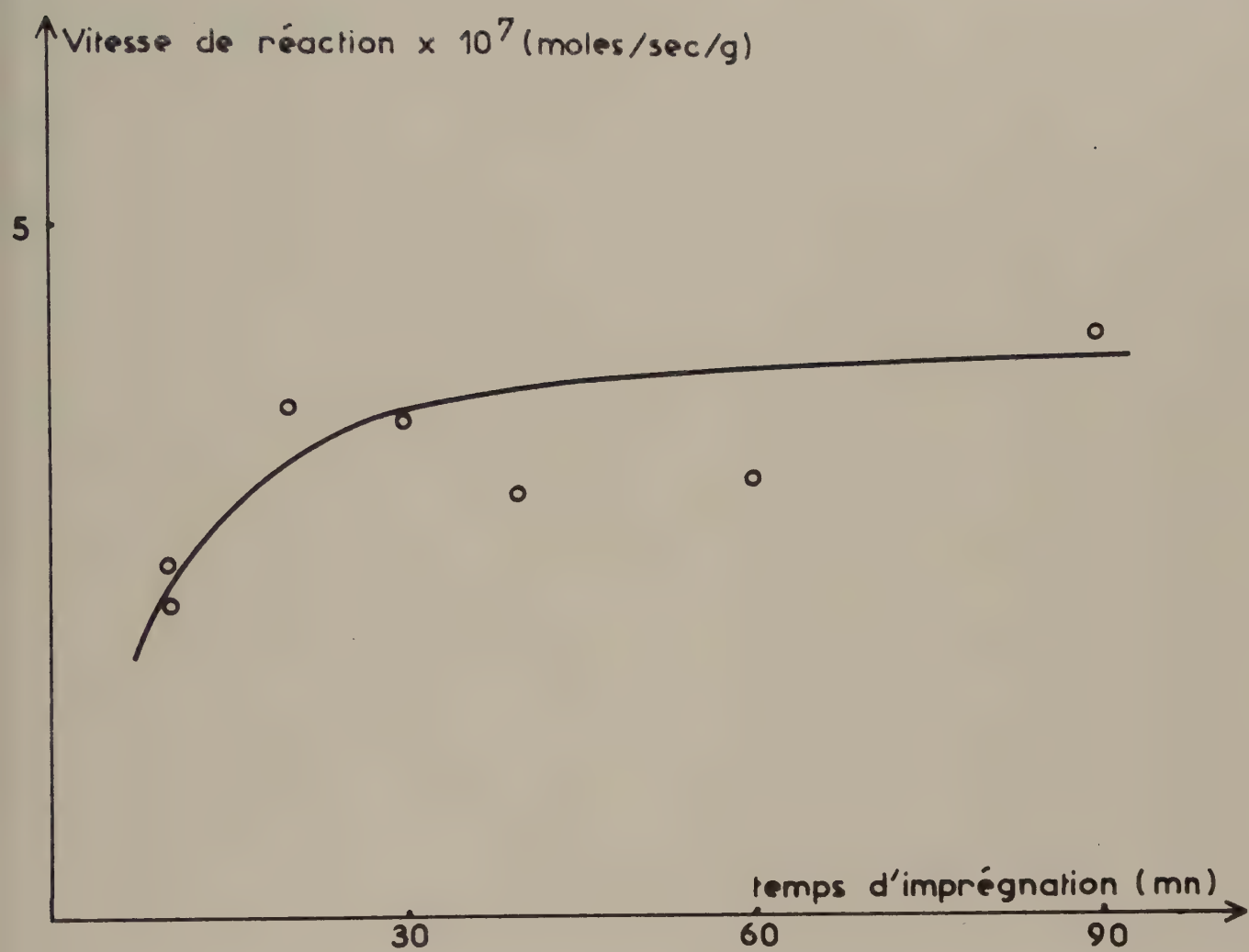
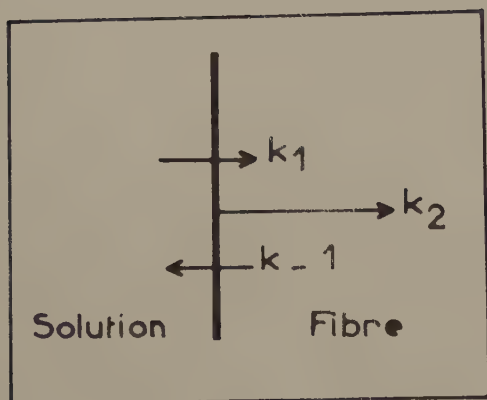
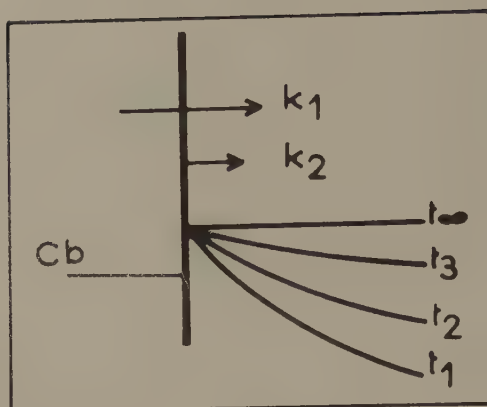


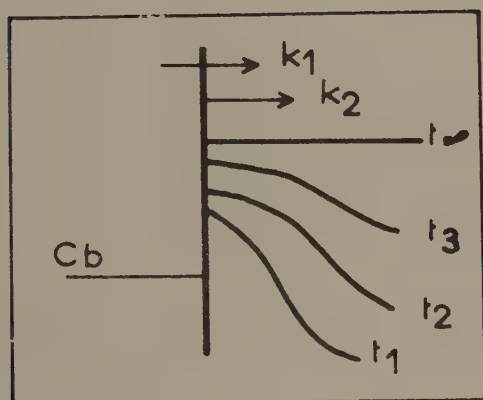
Figure 24 : Activité de différents catalyseurs en fonction du temps d'imprégnation.



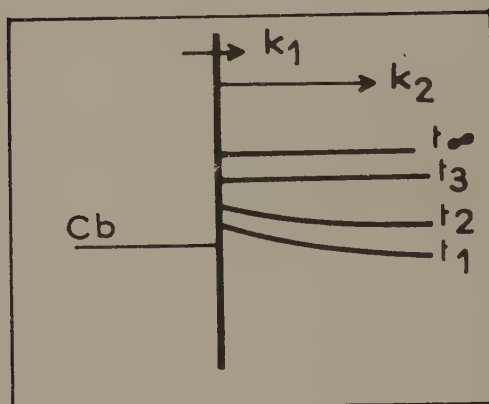
a



b : $k_1 \gg k_2$



c : $k_1 = k_2$



d : $k_1 \ll k_2$

Figure 25 : Profils de concentration d'un colorant dans une fibre, d'après BLACKER et PATTERSON (108).

VI - 2.c) Activité de catalyseurs à temps d'imprégnation variable

La figure 24 représente les activités catalytiques initiales des catalyseurs pour lesquels le temps de contact entre la solution aqueuse de H_2PtCl_6 et le nylon varie. La réaction est faite à 100°C dans le microréacteur différentiel avec un mélange de 10 torr de styrène et de 750 torr de H_2 .

Toutes les masses de contact ont sensiblement la même activité, bien que le pourcentage de Pt contenu dans chacune d'elles soit proportionnel au temps de contact (III - 1.b). Ce fait s'interprète facilement en admettant que l'activité catalytique initiale dépend de la quantité de platine présent à la surface du nylon et non pas de la quantité globale de platine.

Dès les premiers instants de l'imprégnation, l'équilibre de saturation en Pt de la surface du grain semble être atteint. La poursuite de cette imprégnation conduit seulement à un accroissement de la concentration du Pt à l'intérieur du grain, mais non à sa surface.

BLACKER et PATTERSON ⁽¹⁰⁸⁾ ont étudié la diffusion de colorants dans les fibres de nylon. D'après ces auteurs, la teinture se fait en deux étapes essentielles (fig. 25).

1) Transfert de la molécule de la phase aqueuse à la phase de la fibre (vitesse k_1 , vitesse inverse k_{-1}).

2) Diffusion de la molécule à l'intérieur de la fibre (vitesse k_2). Lorsque l'équilibre n'est pas établi, trois sortes de distribution sont possibles, pour lesquelles $k_1 \gg k_2$, $k_1 = k_2$ ou $k_1 \ll k_2$. Elles sont illustrées dans les figures respectives 25 b, c et d. Le trait vertical représente la surface de la fibre qui se trouve à droite. Le bain de teinture est à gauche et la concentration du colorant dans le bain est constante et est marquée C_B . Les courbes de droite représentent les concentrations de colorant dans la fibre qui varient du bord jusqu'au centre de la fibre. Ces profils de concentration dépendent des différents temps d'imprégnation t_1, t_2, t_3, t_∞ .

Le modèle suivi par le système nylon 66 - solution de H_2PtCl_6 semble être celui de la figure 25 b. Dans cette figure en effet, la concentration en colorant à la surface de la fibre est indépendante du temps d'imprégnation (t_1, t_2, t_3, t_∞). Mais le taux de colorant retenu par la fibre, représenté par l'intégrale des profils de concentration du centre du grain à la surface croît avec le temps d'imprégnation (t_1, t_2, t_3, t_∞).

La vitesse de diffusion de H_2PtCl_6 dans la fibre est donc bien inférieure à la vitesse d'adsorption de H_2PtCl_6 . L'existence d'un tel modèle

a d'ailleurs été démontré par IIJIMA et IKEDA ⁽¹⁰⁹⁾ qui ont étudié la diffusion de H_2SO_4 dans le nylon 6.

VI - 2.d) Activité de catalyseurs à concentration variable de H_2PtCl_6 dans la solution d'imprégnation

Les variations de l'activité en fonction de $[PtCl_6^{2-}]$ à durée d'imprégnation constante sont portées dans la figure 26, courbe 1. Les vitesses initiales sont mesurées dans les mêmes conditions que précédemment. Il apparaît un maximum (courbe 1) qui n'est pas en relation avec le pourcentage de Pt global contenu dans le catalyseur, celui-ci restant sensiblement constant pour toutes les concentrations utilisées (III - 1.c, fig. 15).

Les variations de l'activité catalytique d'une concentration à l'autre durant l'imprégnation par $PtCl_6^{2-}$ pourraient s'expliquer par un changement du mécanisme réactionnel pour chaque catalyseur. Les activités mesurées ne seraient plus alors en relation directe avec les surfaces actives. Il a été vérifié, en particulier pour le catalyseur I_4 préparé avec une solution à 0,2 g Pt/l que le mécanisme réactionnel que traduit l'équation cinétique reste le même (voir chapitre VIII).

Les mesures de surface métallique, qui ont été effectuées sur les solides dont il est question dans ce paragraphe ont montré que l'activité est directement reliée à la surface métallique du catalyseur (V - A.3). Le maximum constaté dans la figure 15 courbe 1 correspond donc à une concentration superficielle maximum de Pt. Lorsque la concentration de H_2PtCl_6 (diacide fort) décroît, le pH de la solution croît. Or, dans un milieu aqueux peu acide, H_2PtCl_6 s'hydrolyse avec remplacement graduel des liaisons Pt-Cl par des liaisons PtOH. Nous avons remarqué que lorsque $[Pt^{4+}] < 0,2$ g/l, la solution devient opalescente, ce qui traduit l'hydrolyse de H_2PtCl_6 . Il est certain que les micelles du colloïde formé ne se comportent pas de la même manière vis-à-vis du nylon que l'ion $PtCl_6^{2-}$.

Le maximum observé s'explique probablement par le fait que les micelles ont moins tendance à pénétrer dans le grain et restent plutôt à la surface du nylon, soit à cause de leurs propriétés chimiques, soit à cause de leurs propriétés physiques.

Cette interprétation est confirmée par l'étude au microscope électronique. Alors que sur le catalyseur standard I_1 , l'examen montre que les cristallites ne sont pas plus nombreuses à la surface qu'à l'intérieur du grain (fig. 23 c), sur le catalyseur I_4 qui correspond au maximum de la courbe 1 (fig. 26), il se trouve une concentration de Pt beaucoup plus grande en surface que dans le grain (fig. 23 a).

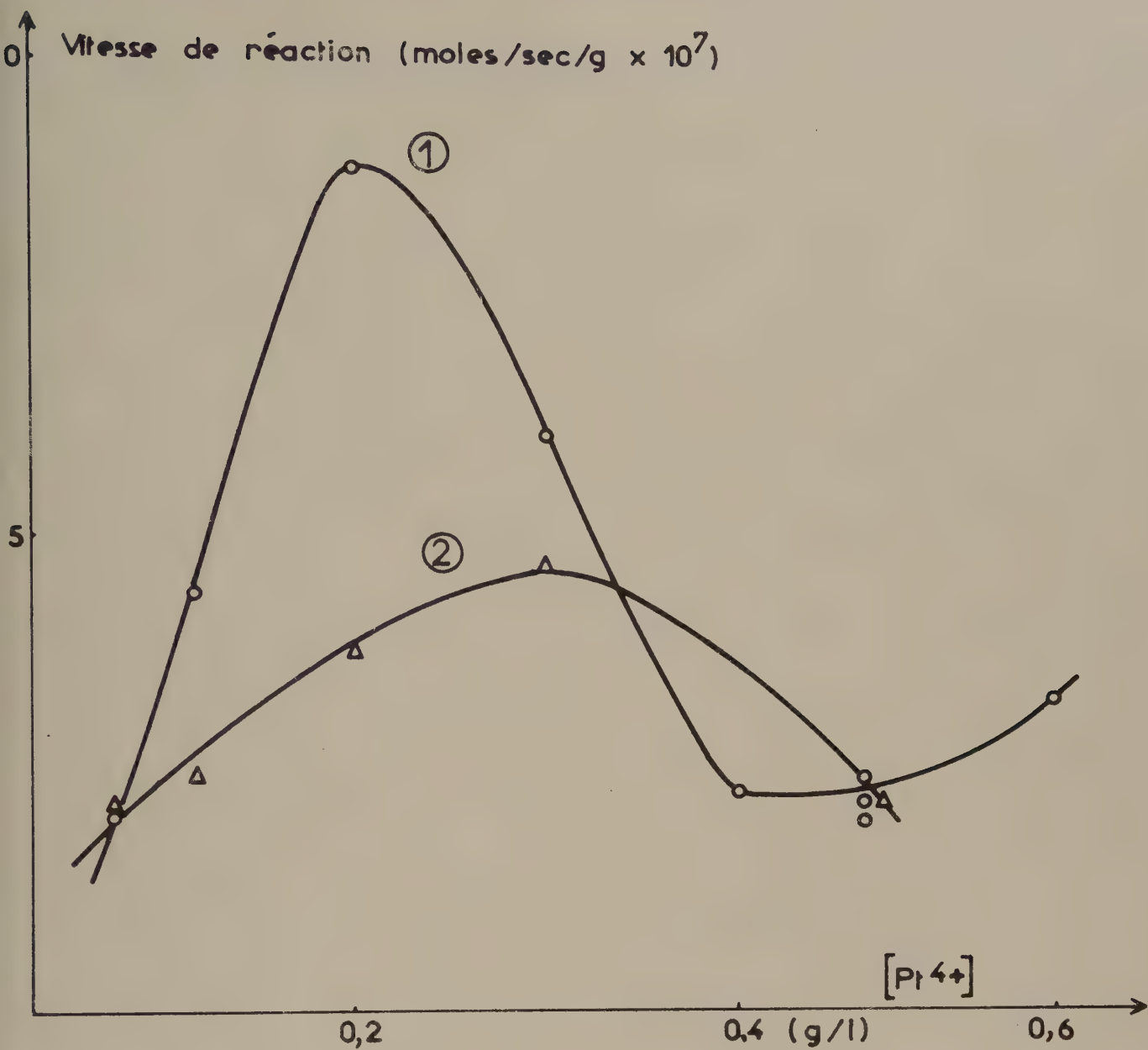


Figure 26 : Activité à 100°C de différents catalyseurs en fonction de la concentration de la solution de $H_2 Pt Cl_6$

- ① Solution à pH fonction de $[H_2 Pt Cl_6]$
- ② Solution maintenue à pH 2,3

Il est donc tout à fait probable que les variations de l'activité sont dues à un dépôt exalté en surface de l'acide chloroplatinique hydrolysé de manière plus ou moins partielle. Mais le dépôt dans la masse du nylon reste quantitativement le même (fig. 15). Il est possible que la baisse de concentration de Pt^{4+} dans la solution soit compensée par une affinité plus grande de l'acide hydrolysé pour le nylon.

L'examen micrographique montre aussi que l'hydrolyse de H_2PtCl_6 conduit à une dispersion supérieure du Pt dans la masse du nylon, après la réduction (fig. 23 a et c).

Pour étayer ces hypothèses, nous avons étudié la relation entre la vitesse réactionnelle et la concentration de la solution d'imprégnation (fig. 26, courbe 2) pour laquelle le pH reste constant et fixé à 2,3 par rajustement avec HCl. Le pH de 2,3 correspond au pH de la préparation standard (0,48 g Pt/l).

Cette courbe présente un maximum beaucoup moins net. L'examen micrographique de la préparation à 0,2 g Pt/l à pH 2,3 (solide I₁₀, fig. 23 b) montre qu'elle n'est pas très différente de la préparation standard (fig. 23 c). Il ne se trouve pas plus de platine près de la surface qu'à l'intérieur et la dispersion est sensiblement la même.

Il semble donc que dans cette série de préparations à pH 2,3, H_2PtCl_6 se comporte comme dans la préparation standard. A pH constant, la baisse de $[\text{PtCl}_6^{2-}]$ dans la solution se traduit par une baisse du taux de platine total dans le nylon (voir fig. 15).

VI - 2.e) Conclusions

L'activité catalytique des nylons platinisés n'est pas reliée au taux de platine total, mais il semble bien qu'elle est proportionnelle à la quantité de platine réduit se trouvant à la surface du grain de polyamide 66. Cette quantité dépend essentiellement du mécanisme de l'adsorption du composé de platine sur la surface du nylon et de la diffusion de ce composé à l'intérieur du polymère. Ces mécanismes eux-mêmes sont reliés au mode opératoire, à la nature du "colorant de platine" et enfin aux propriétés du polymère utilisé.

Cela explique pourquoi HARRISON et RASE ⁽¹⁴⁾ ne peuvent pas relier les activités de leurs solides au taux de Pt et trouvent de grandes différences dans le comportement des catalyseurs au platine déposé sur différents polyamides.

VI - 2.f) Activité de catalyseurs issus de préparations spéciales

Les solides dont la préparation est décrite dans le paragraphe III - 4. ont été activés à 160°C et leur activité a été mesurée dans les mêmes conditions que précédemment.

Les résultats sont résumés dans le tableau XI.

TABLEAU XI

Catalyseur	Méthode de préparation	Activité à 100°C (moles/sec/g x 10 ⁷)	% Pt	Activité % Pt (moles/sec/g x 10 ⁷)
I ₁	Standard	2,19	0,80	2,7
I ₄	Standard avec [Pt ⁴⁺] = 0,2 g/l	8,85	0,74	12,0
F ₁	Standard mais imprégnation à 25°C	0,84	0,18	4,7
H ₁	Préparé dans les mêmes conditions avec Pt(NO ₂) ₂ (NH ₃) ₂	1,47	0,18	8,2
K ₁	Préparé avec H ₂ Pt Cl ₆ dans l'éther, lavé méthanol et eau	6,08	0,16	38,0
K ₂	Préparé avec H ₂ Pt Cl ₆ dans l'éther, non lavé	20,7	1,60	12,9

S'il est admis encore une fois que l'activité est proportionnelle à la surface de Pt, la colonne où est portée l'activité rapportée au taux de Pt contenu dans l'échantillon donne une idée comparative de l'accessibilité du métal.

De ce point de vue, le catalyseur le plus intéressant est certainement le solide K₁ préparé avec une solution de H₂Pt Cl₆ dans l'éther éthylique et lavé. Ceci montre que les hypothèses faites dans le paragraphe III - 4 sont justifiées : l'éther gonfle peu le nylon et H₂Pt Cl₆ pénètre peu dans le grain. Une plus grande fraction de ce métal est donc accessible aux réactifs. L'examen micrographique confirme ces résultats (fig. 23 e) : de nombreux cristallites sont proches du bord de la coupe. Contrairement aux échantillons préparés dans une solution aqueuse, il ne se trouve pas de platine dans le coeur du grain. Cependant, il est possible que le lavage par l'eau ait contribué

à faire pénétrer très légèrement le platine, comme le montre la fig. 23 e.

En effet, le même échantillon non lavé (solide K_2 , fig. 23 d) ne contient pas du tout de platine à l'intérieur du grain. Il est très actif et l'accessibilité du Pt est relativement bonne. Cependant la micrographie montre l'existence d'une véritable croute de Pt en certains endroits de la surface du nylon. De ce fait, l'accessibilité du platine que traduit la dernière colonne du tableau XI est moins bonne que pour le catalyseur K_1 .

Le catalyseur I_4 qui représente le maximum d'activité de la figure 26 courbe 1 présente lui aussi une accessibilité intéressante.

Le catalyseur H_1 , préparé avec le $Pt(-NO_2)_2(NH_3)_2$ est peu actif, mais il contient peu de platine. Aucune trace de platine métallique n'a été décelée par microscopie électronique. La couleur du solide passant du blanc au gris clair pendant l'activation montre tout de même qu'il doit apparaître des particules de platine métallique dont la taille est trop faible pour être décelée.

Le catalyseur F_1 pour lequel le dépôt de H_2PtCl_6 en solution aqueuse est fait à froid est moins intéressant.

Enfin, le catalyseur standard I_1 contient une proportion très faible du Pt en surface, ce qui est normal puisque toutes les conditions sont réunies pour que H_2PtCl_6 diffuse à l'intérieur du grain (emploi d'une solution aqueuse à l'ébullition).

Il est possible de dégager de ces expériences quelques principes qu'il faut observer pour augmenter l'accessibilité du platine au maximum :

1) Le composé de platine doit avoir certaines affinités pour le polymère, de manière à ce qu'il puisse se fixer par une liaison solide sur les macromolécules, l'excès étant éliminé par lavage.

2) Le solvant du composé de platine ne doit pas faciliter la pénétration de celui-ci à l'intérieur du polymère. En conséquence, le solvant ne doit pas être un agent gonflant du polymère.

Si ces conditions sont respectées, la quantité de métal déposé est minimale, puisque l'excès à la surface est éliminé par lavage et que le métal pénètre le moins possible à l'intérieur du grain. L'accessibilité du platine aux réactifs est donc maximale.

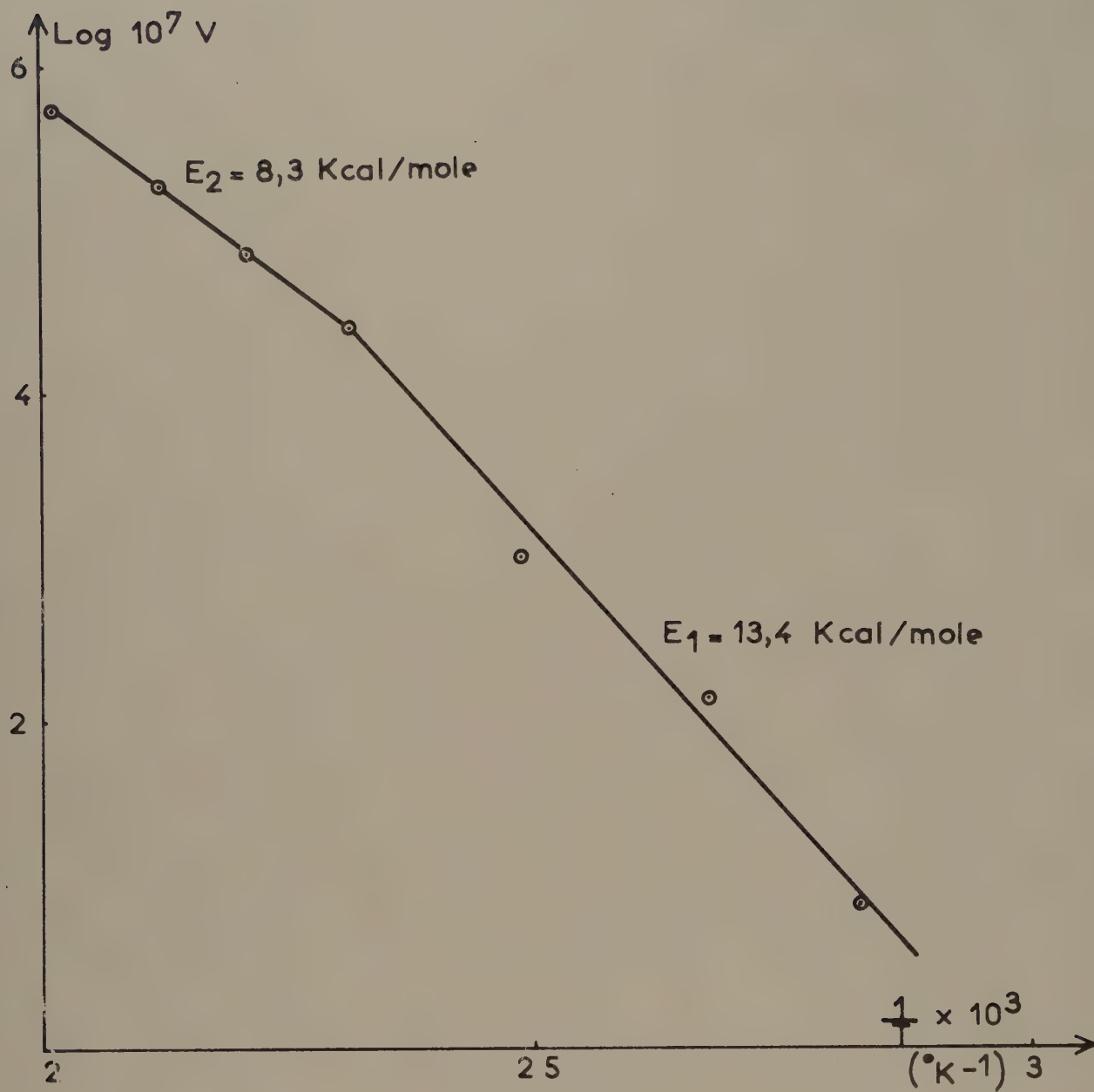


Figure 27 : Droites d'Arrhénius établies pour un catalyseur standard.

CHAPITRE VII

ETUDE CINETIQUE DE L'HYDROGENATION DU STYRENE

SUR UN CATALYSEUR STANDARD

HARRISON et RASE ⁽¹⁴⁾ ont établi l'équation cinétique de la réaction d'hydrogénation du benzène sur le nylon 66 platinisé.

Elle est de la forme :

$$v = k \cdot P_{\text{Benzène}}$$

Une telle loi de vitesse diffère nettement de celle observée sur les catalyseurs métalliques à support minéral (voir paragraphe I - 1.b).

Nous avons étudié l'influence des pressions partielles des partenaires de la réaction d'hydrogénation du styrène sur l'activité catalytique en utilisant le microréacteur différentiel et le réacteur à agitation parfaite.

VII - 1. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

L'influence de la température sur la vitesse initiale de la réaction entre le styrène (10 torr) et l'hydrogène (750 torr) a été étudiée au microréacteur différentiel sur 40 mg de catalyseur standard réduit à 225°C. L'énergie d'activation apparente de la réaction en est tirée pour des températures comprises entre 80 et 225°C.

La figure 27 montre que deux valeurs sont trouvées suivant le domaine de température de la réaction. Entre 80 et 160°C, l'énergie d'activation est de 13,4 Kcal/mole, alors qu'entre 160 et 225°C, elle est de 8,3 Kcal/mole. Ces résultats laissent prévoir un changement à 160°C dans le mécanisme de la réaction.

Une observation semblable avait été faite par HARRISON et RASE ⁽¹⁴⁾ pour l'hydrogénation du benzène : au-dessous de 160°C, l'énergie apparente d'activation est positive ; au-dessus de 160°C, elle est négative.

VII - 2. ETUDE CINETIQUE AU-DESSOUS DE 160°C

VII - 2.a) Ordre par rapport au styrène

Les figures 11 et 12 (paragraphe II -2.c) montrent qu'à

100°C, la vitesse initiale de formation de l'éthylbenzène est proportionnelle à la pression partielle du styrène entre 0 et 50 torr, quel que soit le type de réacteur utilisé. Dans ces conditions, la pression partielle de l'hydrogène varie peu (de 760 à 710 torr) et elle peut être considérée comme constante.

A 100°C, l'ordre est donc l'unité par rapport au styrène.

VII - 2.b) Ordre par rapport à l'éthylbenzène

Le réacteur à agitation parfaite a été utilisé. Il permet d'obtenir la vitesse réelle de l'hydrogénation quel que soit le taux de transformation, c'est-à-dire quelles que soient les pressions partielles du styrène et de l'éthylbenzène au-dessus du catalyseur.

Connaissant l'ordre par rapport au styrène, l'influence de la pression partielle de l'éthylbenzène peut être déterminé de deux façons :

1) en injectant dans le réacteur un mélange avec des pressions partielles croissantes de styrène. A fort taux de conversion, l'influence de l'éthylbenzène pourra être étudiée. C'est ce qui est fait dans ce paragraphe.

2) en injectant dans le réacteur un mélange avec une pression partielle constante de styrène et en faisant varier le taux de transformation. A fort taux de conversion, l'influence éventuelle de l'éthylbenzène, peut ainsi être déterminée. C'est la méthode utilisée dans le paragraphe VII - 3.b.

A 120°C, la vitesse de la réaction est mesurée à temps de contact constant (1,9 sec.) en injectant des pressions partielles croissantes de styrène dans le réacteur. Le taux de conversion reste constant et égal à 52 %. Lorsque les pressions croissantes de styrène (de 10 à 40 torr) sont introduites dans le réacteur, le catalyseur standard se trouve en présence d'un mélange d'hydrocarbures gazeux à 52 % d'éthylbenzène et à 48 % de styrène, dont la somme des pressions partielles est égale à la pression partielle du styrène introduit dans le réacteur.

Dans ces conditions, à 120°C, la vitesse de réaction croît proportionnellement à la pression partielle du styrène au-dessus du catalyseur (figure 28), bien que des pressions croissantes d'éthylbenzène soient présentes dans le mélange réactionnel.

Puisque l'ordre par rapport au styrène déterminé à faible taux de transformation est aussi l'unité, ceci montre que l'apparition de l'éthylbenzène n'a aucune influence sur la vitesse de la réaction. L'ordre par rapport à l'éthylbenzène est donc nul à 120°C.

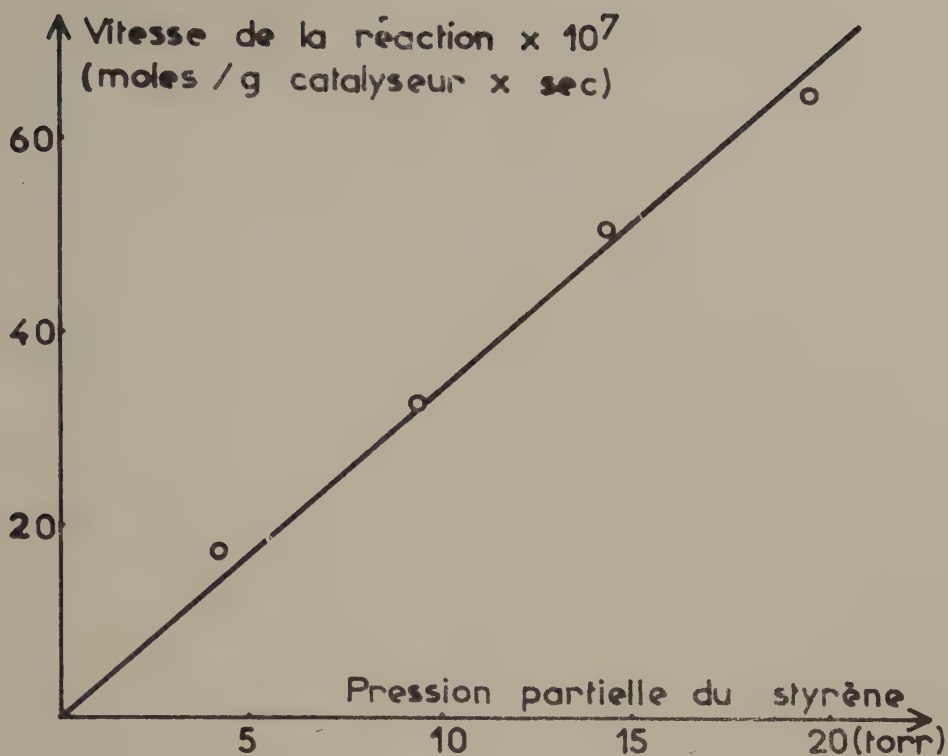


Figure 28 : Vitesse de la réaction à 120°C en fonction de la pression partielle du styrène pour un taux de conversion constant (52%)

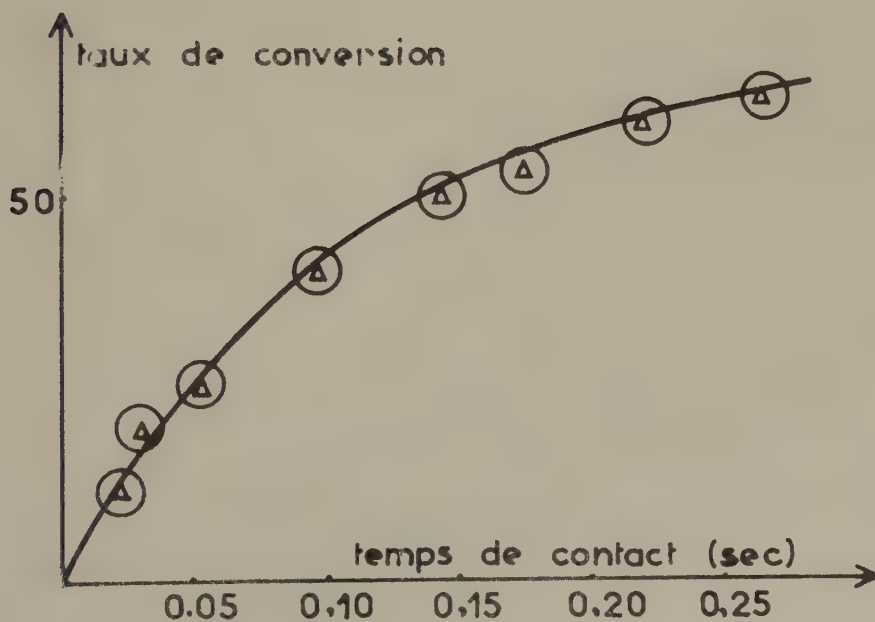


Figure 29 : Taux de conversion en fonction du temps de contact.

190°C 0,1g de catalyseur

20 torr de styrène

Δ avant le réacteur

○ après le réacteur

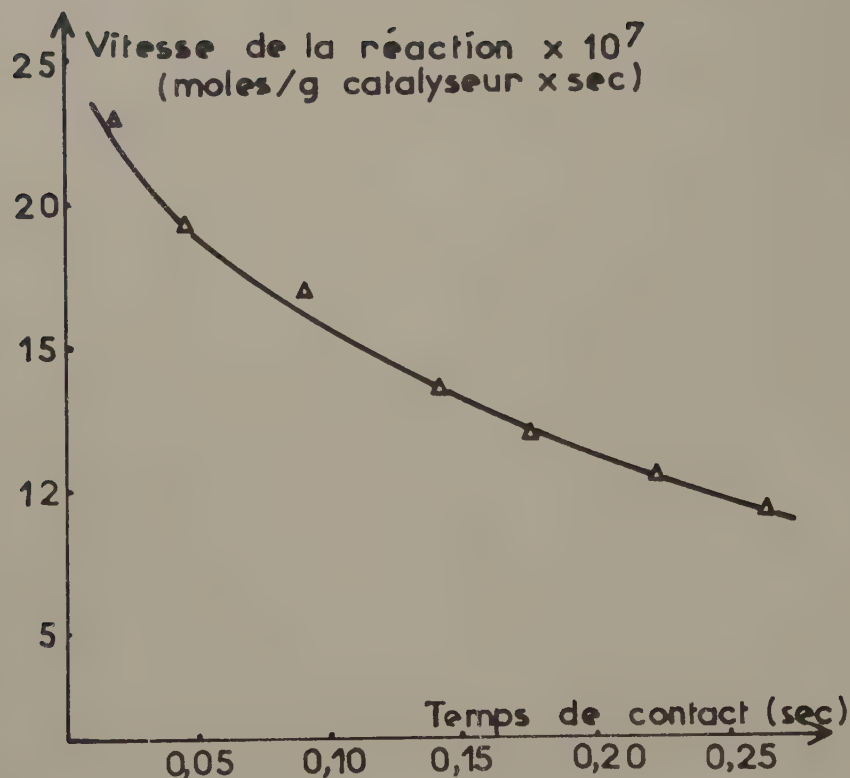


Figure 30 : Vitesse de la réaction en fonction du temps de contact.

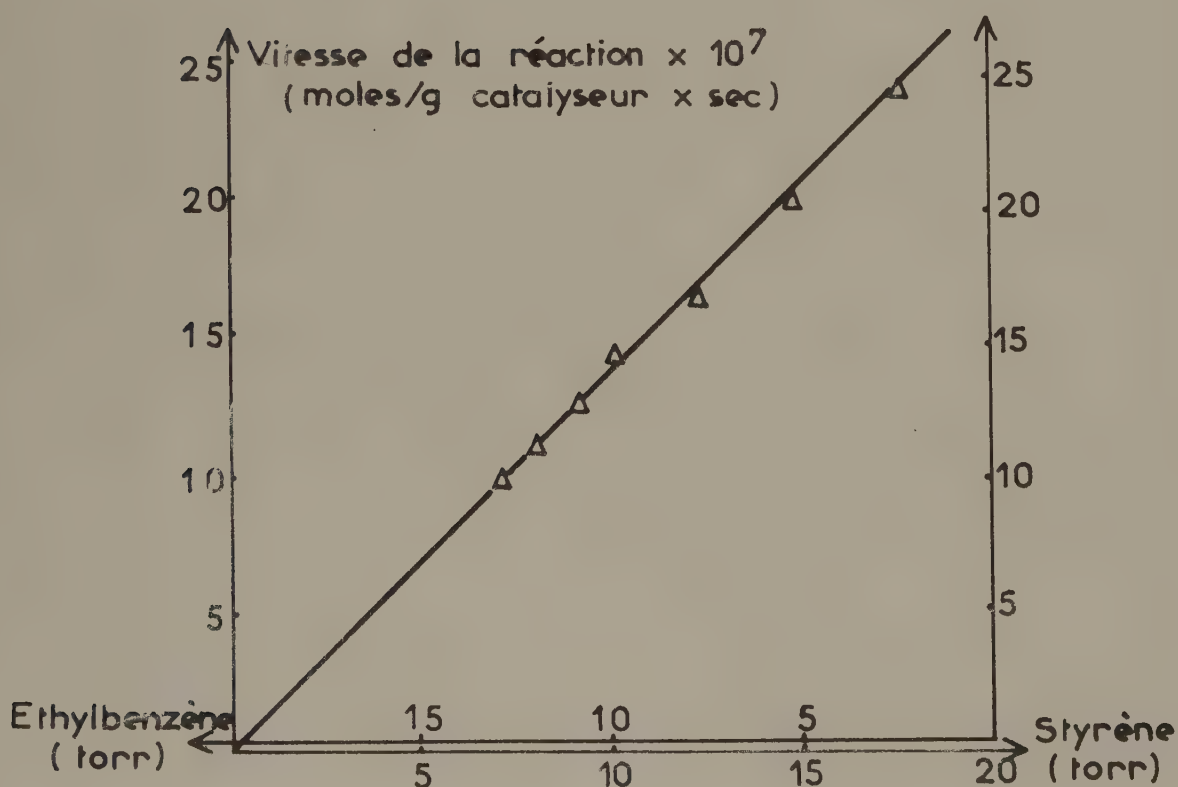


Figure 31 : Vitesse de la réaction en fonction de la pression partielle du styrène et d'éthylbenzène pour différents temps de contact.

VII - 2.c) Ordre par rapport à l'hydrogène

L'influence de la pression d'hydrogène à 100°C est pratiquement impossible à déterminer avec précision. En effet, lorsque la pression de H_2 diminue, la vitesse de réaction diminue, mais lorsque cette pression est ramenée à sa valeur initiale, l'activité du catalyseur n'est pas rétablie.

La diminution de pression de l'hydrogène entraîne une désactivation du catalyseur, alors que l'augmentation de 200 à 740 torr entraîne une légère croissance de l'activité catalytique. Dans ce dernier cas, la surface active est sans doute peu modifiée et nous constatons que l'ordre par rapport à H_2 est positif, mais voisin de zéro.

Ce phénomène de désactivation a été observé pour l'hydrogénation de C_2H_4 sur le nickel lorsque une quantité de H_2 inférieure à la quantité stoechiométrique est mise en jeu. Il se formerait des hydropolymères à la surface du catalyseur. Dans le cas de l'éthylène, la formation de ces polymères empoisonne une partie de la surface active de façon plus ou moins irréversible, mais s'arrête dès que l'état stationnaire est atteint sur la surface ⁽¹⁾. MARTIN et coll. ⁽¹¹⁰⁾, étudiant l'adsorption de C_2H_4 sur Ni par des mesures magnétiques, admettent la possibilité de la formation de ces polymères lorsque l'éthylène est adsorbé sur le métal saturé par H_2 .

Il semble que, sur les nylons platinisés, la désactivation du catalyseur lorsque la pression de H_2 diminue est due aussi à la polymérisation de l'oléfine sur la surface. Ceci est d'autant plus vraisemblable que le styrène polymérise extrêmement facilement en phase liquide. Notons enfin que HARRISON et RASE n'ont pas eu ces difficultés avec le benzène, hydrocarbure qui ne polymérise pas et ils ont trouvé l'ordre zéro par rapport à l'hydrogène, à 120°C.

VII - 3. ETUDE CINETIQUE AU-DESSUS DE 160°C

A 160°C, l'énergie apparente d'activation passe de 13,4 à 8,3 Kcal/mole, ce qui indique un changement de mécanisme. Une nouvelle détermination de la loi cinétique a été faite au-dessus de 160°C sur un catalyseur standard réduit à 220°C.

VII - 3.a) Ordre par rapport au styrène

De même qu'à 100°C, la vitesse initiale déterminée à 180°C dans le microréacteur différentiel est proportionnelle à la pression partielle de styrène entre 0 et 40 torr. Aucun infléchissement de la droite n'est décelé. L'ordre 1 par rapport au styrène est conservé à 180°C.

VII - 3.b) Ordre par rapport à l'éthylbenzène

L'influence de l'éthylbenzène a été étudiée dans le réacteur à agitation en injectant une pression partielle constante de styrène et en faisant varier le taux de transformation.

A 180°C, avec un mélange de 20 torr de styrène et de 740 torr de H₂ à l'entrée du réacteur, le taux de la réaction augmente avec le temps de contact (fig. 29). Au début de la courbe, les conditions réalisées sont celles du microréacteur différentiel (faible taux de conversion) alors que l'extrémité de la courbe traduit les conditions d'un réacteur intégral (fort taux de conversion). Même pour les taux de conversion les plus élevés, aucun gradient de concentration à travers le lit catalytique n'est décelé. Ces résultats peuvent être recalculés en vue de montrer l'évolution de la vitesse réactionnelle en fonction du temps de contact. La courbe résultante est montrée sur la figure 30. La vitesse réactionnelle diminue lorsque le temps de contact augmente. Un tel comportement indique que l'ordre réactionnel n'est pas nul, car dans ce dernier cas, la vitesse serait constante. Deux facteurs peuvent en principe rendre compte de la diminution de la vitesse réactionnelle lorsque le temps de contact augmente.

1) Lorsque le taux de conversion augmente avec le temps de contact (fig. 29), la concentration en réactifs non convertis diminue lorsque ce temps de contact s'accroît. Si la réaction est d'ordre 1, au moins par rapport au styrène, cette diminution de la concentration en réactifs doit produire une diminution de la vitesse réactionnelle.

2) Les produits de la réaction peuvent se comporter comme inhibiteurs, ce qui de nouveau diminue la vitesse réactionnelle lorsque le temps de contact augmente (fig. 30).

La figure 31 montre que la première hypothèse (réactifs épuisés d'avantage lorsque le temps de contact augmente) semble s'appliquer. Les résultats précédents sont ici recalculés afin de préciser la vitesse réactionnelle en fonction de la pression partielle de styrène restant pour les temps de contact montrés précédemment sur les figures 29 ou 30 ou les taux de conversion indiqués sur la figure 29. La relation linéaire de la figure 31 entre la vitesse réactionnelle et la pression partielle de styrène démontre que dans le réacteur intégral sans gradient, l'ordre unité par rapport au styrène est conservé pour n'importe quel taux de conversion ou n'importe quelle pression partielle du produit de la réaction (l'éthylbenzène) dans le réacteur.

Une expérience similaire a été réalisée avec le catalyseur standard à 220°C et a conduit aux mêmes conclusions.

L'éthylbenzène n'a donc pas d'effet inhibiteur au-dessus de 160°C et l'ordre de la réaction est l'unité par rapport au styrène et zéro par rapport à l'éthylbenzène.

VII - 3.c) Ordre par rapport à l'hydrogène

L'influence de l'hydrogène a été étudiée sur un catalyseur standard à 220°C dans le microréacteur différentiel, la pression partielle du styrène restant constante et égale à 10 torr.

A cette température, lorsque la pression partielle de H_2 diminue de 750 à 150 torr, l'activité initiale diminue, mais lorsque la pression de H_2 est restauré à la valeur de 750 torr, le catalyseur recouvre toute son activité (figure 32). La désactivation observée à 100°C ne se produit pas à 220°C et l'influence réelle de la pression de H_2 peut être observée.

La vitesse initiale augmente avec la pression de H_2 (figure 32) et la transformée linéaire (figure 33) obtenue en portant l'inverse de la vitesse en fonction de l'inverse de la pression de H_2 montre que la relation est de la forme :

$$\frac{1}{v} = \frac{A}{P_{H_2}} + B \quad (A \text{ et } B \text{ étant des constantes})$$

En effet, la droite obtenue sur la figure 33 ne passe pas par l'origine. La loi de vitesse est donc :

$$v = K \cdot \frac{K_{H_2} \cdot P_{H_2}}{1 + K_{H_2} \cdot P_{H_2}}$$

K est un facteur qui dépend de la pression du styrène.

Alors qu'à 100°C l'ordre par rapport à l'hydrogène voisin de zéro indique que le recouvrement de la surface active pour H_2 est total, les figures 32 et 33 montrent que le recouvrement est faible à 220°C, puisque l'activité initiale varie presque linéairement avec la pression de H_2 .

Il est probable que l'énergie apparente d'activation de 13,4 Kcal/mole déterminée entre 80 et 160°C est alors diminuée de la chaleur d'adsorption correspondante de l'hydrogène et elle passe à 8,3 Kcal/mole au-dessus de 160°C (115).

Le changement de mécanisme que laissait prévoir la diminution de l'énergie d'activation à 160°C (figure 27) consiste donc en une diminution du recouvrement de la surface active par l'hydrogène.

La vitesse réactionnelle obéit à la loi de LANGMUIR en ce qui concerne l'hydrogène. Au-dessous de 160°C, $k_{H_2} \cdot P_{H_2} \gg 1$, l'ordre par rapport à H_2 est nul. Au-dessus de 160°C, $k_{H_2} \cdot P_{H_2} < 1$, l'ordre par rapport à H_2 est proche de l'unité.

VII - 4. CONCLUSIONS

Au-dessous de 160°C, la loi cinétique est de la forme :

$$v = k_o \cdot k_{ST} \cdot P_{ST}$$

L'ordre est de 1 par rapport au styrène et zéro par rapport à l'hydrogène et l'éthylbenzène. Ces résultats sont en accord avec les expériences réalisées par HARRISON et RASE ⁽¹⁴⁾ sur le benzène à 120°C. Au-dessus de 160°C, l'expression ci-dessous doit être appliquée :

$$v = k_o \cdot k_{ST} \cdot P_{ST} \cdot \frac{k_{H_2} \cdot P_{H_2}}{1 + k_{H_2} \cdot P_{H_2}}$$

L'adsorption de H_2 suit le modèle de LANGMUIR. La surface est saturée par H_2 au-dessous de 160°C, mais elle ne l'est plus au-dessus de 160°C.

L'ordre par rapport au styrène est toujours l'unité. Deux interprétations sont possibles.

1) l'hydrocarbure est faiblement adsorbé. La loi de vitesse linéaire correspond à la portion linéaire de l'isotherme de LANGMUIR. Cette interprétation admettant l'adsorption du styrène à la surface du catalyseur est en accord avec la désactivation du catalyseur pour des pressions d'hydrogène décroissantes (voir VII - 2.c). Nous avons en effet supposé que le styrène polymérise à la surface. Cette polymérisation ne peut se faire sans une adsorption préalable.

2) l'hydrocarbure n'est pas adsorbé. Il réagit en phase gazeuse par choc avec l'hydrogène adsorbé. L'ordre 1 par rapport au styrène traduit alors le mécanisme de RIDEAL.

Aucune donnée cinétique ne permet de trancher entre ces deux mécanismes. Seule l'étude de l'hydrogénation sélective du styrène réalisée au paragraphe VIII - 1. permet de conclure que le styrène réagit en phase adsorbée.

Ces résultats montrent que le nylon 66-Pt hydrogène les hydrocarbures suivant un mécanisme très différent de celui des catalyseurs au platine conventionnels.

Le styrène qui possède une double liaison conjuguée avec un noyau aromatique est très riche en électrons π . Il devrait donc être adsorbé forte-

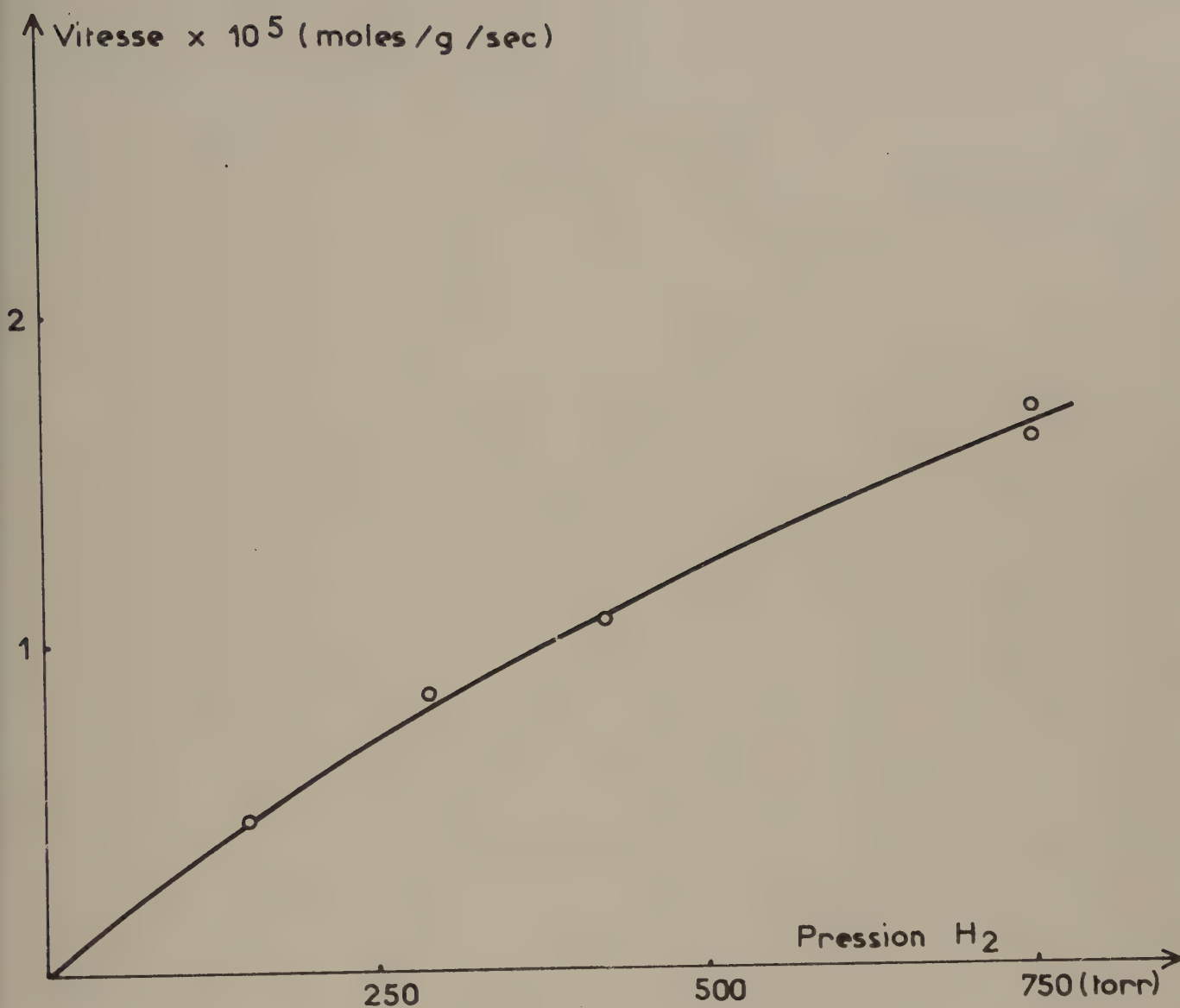


Figure 32 : Influence de la pression de H₂

10 mg cata. standard, 220°C, 10 torr Styrène.

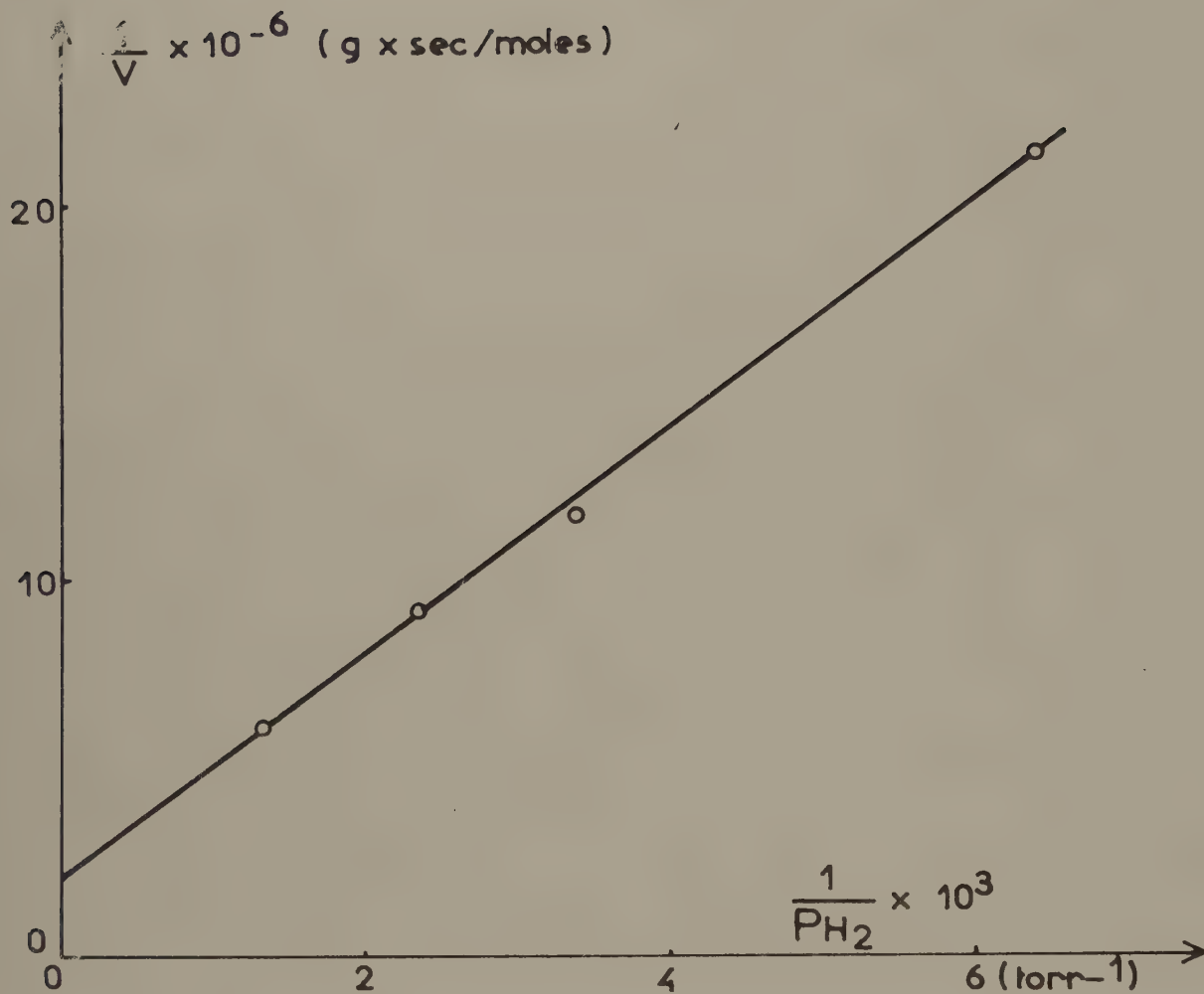


Figure 33 : Transformée linéaire de la figure 32.

$\frac{1}{V}$ en fonction de $\frac{1}{P}$

ment sur le platine métallique, dont la sous-couche électronique d est incomplète.

C'est ce qui se produit avec les catalyseurs traditionnels pour lesquels la loi cinétique de l'hydrogénation met en évidence une forte adsorption de l'hydrocarbure. ELOVITCH ⁽¹¹¹⁾ trouve une loi de vitesse de la forme $v = k \cdot P_{H_2}$ pour l'hydrogénation du styrène en phase liquide sur Pt-BaSO₄ avec une énergie d'activation apparente de 4 à 6 Kcal/mole entre 20 et 100°C. Le même résultat est retrouvé par STOLGAROV ⁽¹¹²⁾ sur différents noirs de Pt et de Ni en phase liquide. Il existe peu de données bibliographiques sur l'hydrogénation du styrène en phase gazeuse. Nous avons fait cette réaction dans le réacteur à agitation sur le noir de Pt à 100°C. Elle obéit à la loi de LANGMUIR en ce qui concerne l'influence du styrène, comme le montre la transformée linéaire (figure 34) obtenue en portant l'inverse de la vitesse réactionnelle initiale en fonction de l'inverse de la pression partielle du styrène, à pression d'hydrogène sensiblement constante. Cette transformée linéaire ne passe pas par l'origine et la loi de vitesse est de la forme :

$$v = K \cdot \frac{k_{St} \cdot P_{St}}{1 + k_{St} \cdot P_{St}}$$

le terme $k_{St} \cdot P_{St}$ n'est pas négligeable devant 1 et le recouvrement du noir de platine par le styrène est donc important.

Il semble donc que le support de nylon 66 exerce une influence sur les propriétés catalytiques du platine et en particulier sur le mécanisme de l'hydrogénation du styrène. En effet, le recouvrement du nylon platinisé par le styrène adsorbé est faible ou nul, tandis que dans les mêmes conditions le recouvrement du noir de platine par le styrène adsorbé est important.

Cette influence subsiste quel que soit le mode de préparation du nylon platinisé. Nous avons en effet vérifié que l'ordre par rapport au styrène est aussi l'unité à 100°C pour le catalyseur I₄ qui représente le maximum de la courbe 1, figure 26, et pour les catalyseurs K₁ et K₂, préparés avec une solution de H₂PtCl₆ dans l'éther puis lavés ou non (voir tableau XI et paragraphe III - 4.c). Pour tous ces catalyseurs, l'étude cinétique met donc en évidence une adsorption faible (ou nulle dans le cas du mécanisme de RIDEAL) de l'hydrocarbure.

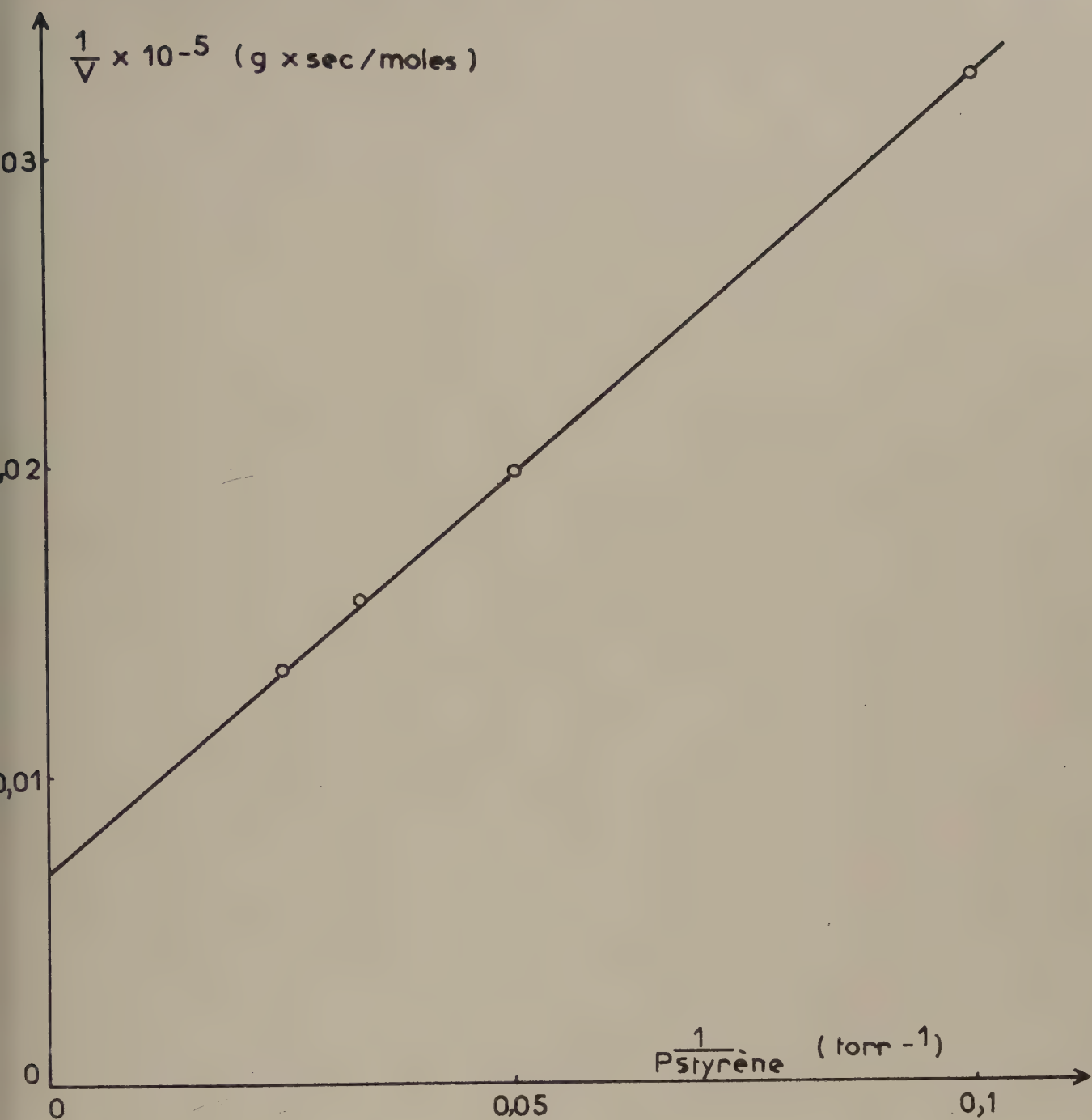


Figure 34 : Hydrogénation du styrène sur le noir de platine à 100°C.
Influence de la pression partielle de styrène: transformée linéaire
 $\frac{1}{V}$ en fonction de $\frac{1}{P}$

CHAPITRE VIII

PROPRIETES SELECTIVES DU PLATINE DEPOSE SUR POLYAMIDE 66

VIII - 1. HYDROGENATION SELECTIVE DU STYRENE EN ETHYLBENZENE

La réaction de l'hydrogénation du styrène a servi de moyen d'étude des diverses propriétés des catalyseurs au platine supporté sur nylon.

Avec le nylon 66 platinisé, la réaction s'arrête au stade de l'éthylbenzène. Une très faible hydrogénation du noyau aromatique est néanmoins observée. Lorsque un fort taux de conversion en éthylbenzène (98 %) est obtenu à 160°C avec le catalyseur standard, il apparaît aussi en faibles proportions (0,5 %) l'éthylcyclohexane et un produit non identifié qui est sans doute (par analogie avec l'hydrogénation du benzène) l'éthylcyclohexène.

Pour tous les catalyseurs étudiés au chapitre VI, la sélectivité en éthylbenzène est supérieure à 99 %, quel que soit le taux de conversion et la température de réaction.

La réaction du styrène et de l'éthylbenzène avec l'hydrogène a été étudiée sur un catalyseur standard en fonction de la température. Les vitesses mesurées sont celles de l'hydrogénation du noyau aromatique (comprenant la formation de l'éthylcyclohexane et de l'éthylcyclohexène).

Aucune trace de vinylcyclohexane en vinylcyclohexène n'a été décelée dans le mélange réactionnel.

La figure 35 montre la variation de ces vitesses initiales en fonction de la température, les échelles d'ordonnées étant affectées d'un facteur de 10^6 et de 10^9 pour la production respectivement de l'éthylbenzène (courbe 1) et l'hydrogénation du noyau aromatique (courbes 2 et 3).

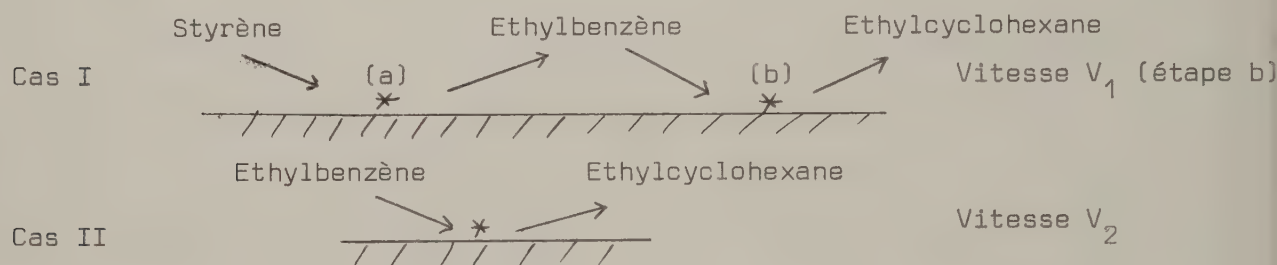
Le changement de mécanisme déjà mentionné lors de la discussion des valeurs de l'énergie d'activation (VII - 1) apparaît nettement à 160°C. Alors que l'énergie apparente d'activation de formation de l'éthylbenzène diminue, mais reste positive, l'énergie apparente d'activation de l'hydrogénation du noyau devient négative au-dessus de 160°C et la vitesse de cette réaction est nulle à 200°C. Le même phénomène a été observé par HARRISON et RASE ⁽¹⁴⁾ pour l'hydrogénation du benzène sur le nylon 66 platinisé.

Enfin, la comparaison de la vitesse d'hydrogénation du noyau à partir du styrène (courbe 2, figure 35) et de la vitesse d'hydrogénation du noyau à partir de l'éthylbenzène (courbe 3, figure 35) dont la pression partielle est

ramenée à la même valeur dans les deux cas permet de déterminer si la réaction se fait en phase adsorbée ou non.

Ces expériences (figure 35) sont faites en mesurant la vitesse initiale sur un même échantillon de catalyseur standard et il est vérifié que son activité n'est pas modifiée du début à la fin de ces expériences.

Lorsque les hydrocarbures réagissent par choc avec la surface catalytique, le mécanisme de la réaction (mécanisme de RIDEAL) peut être représenté par le schéma suivant :



Dans le cas I, la vitesse V_1 de l'étape (b) est plus lente, donc déterminante, la vitesse de l'étape (a) étant bien plus élevée, comme le montre la figure 35.

Les ordres 1 par rapport au styrène et zéro (et non pas négatif) par rapport à l'éthylbenzène (voir chapitre VII), montrent que, quel que soit le mécanisme de l'hydrogénation, il n'y a pas de concurrence d'adsorption de ces hydrocarbures.

Dans le cas du mécanisme de RIDEAL représenté précédemment, les vitesses V_1 et V_2 dépendent uniquement de la pression partielle de l'éthylbenzène et la vitesse V_1 n'est pas influencée par la présence du styrène. Donc, pour les pressions identiques d'éthylbenzène, V_1 devrait être égale à V_2 . Or, il apparaît nettement sur la figure 35 qu'à toute température, $V_1 \gg V_2$ (courbes 2 et 3).

Il est donc nécessaire de supposer l'adsorption de l'éthylbenzène pour interpréter ces résultats. Les vitesses V_1 et V_2 sont alors proportionnelles au recouvrement en éthylbenzène. Dans le cas II, il est vraisemblable que les équilibres d'adsorption-désorption sont pratiquement réalisés. Au contraire, dans le cas I, la vitesse de l'étape (a) qui est 100 à 1000 fois supérieure à celle de l'étape (b) (courbe 1 et 2 de la figure 35) contribue à produire de grandes quantités d'éthylbenzène adsorbé. L'équilibre d'adsorption-désorption de l'éthylbenzène peut donc ne pas être réalisé et le recouvrement en éthylbenzène pour une même pression partielle que dans le cas II risque d'être sensiblement plus grand, ce qui explique finalement que $V_1 \gg V_2$.

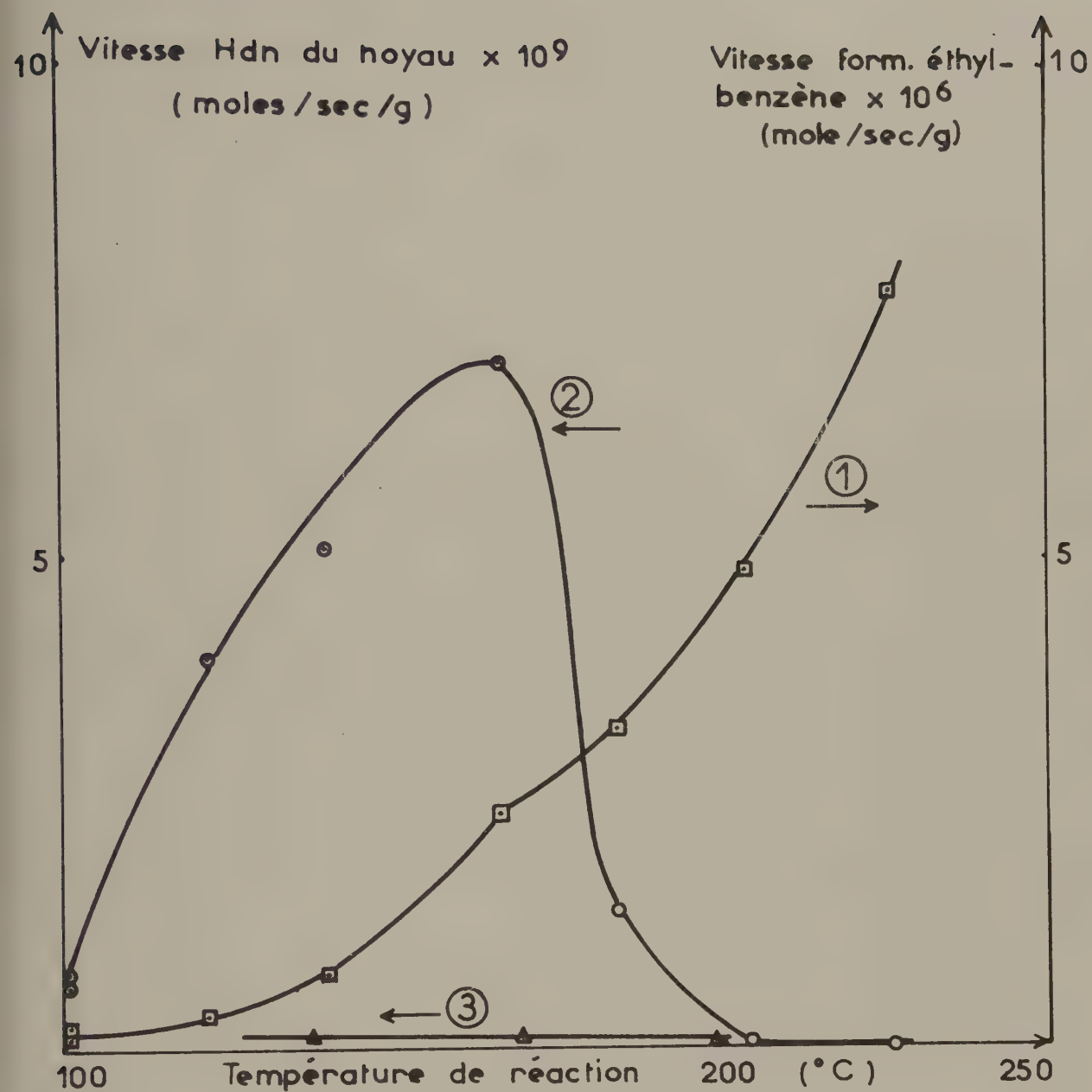


Figure 35 : Vitesses de réaction en fonction de la température

- 1 $\square$ formation de l'éthylbenzène (échelle de droite)
- 2 $\circ$ hydrogénation du noyau à partir du styrène (échelle de gauche)
- 3 Δ hydrogénation du noyau à partir de l'éthylbenzène (échelle de gauche).

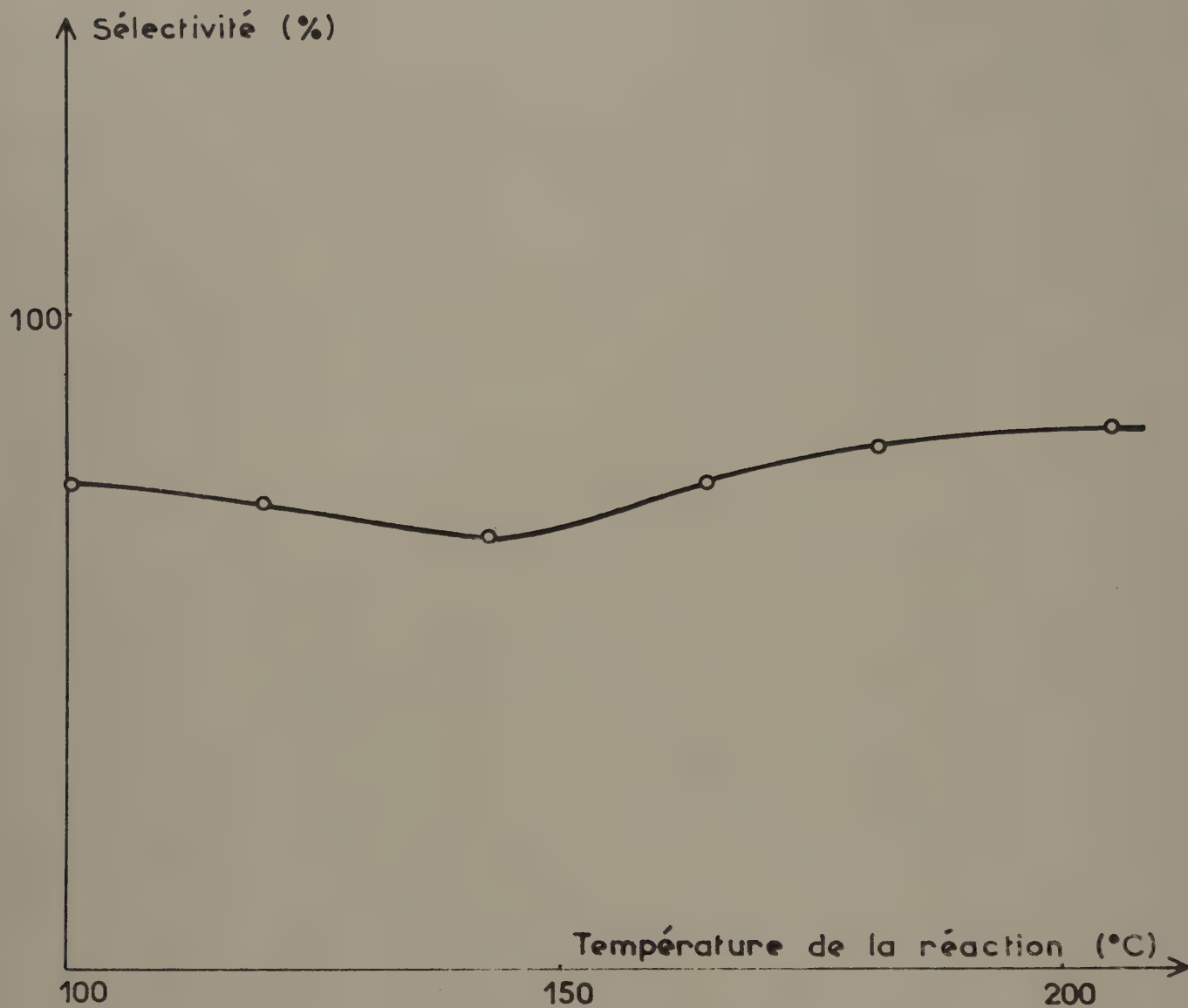
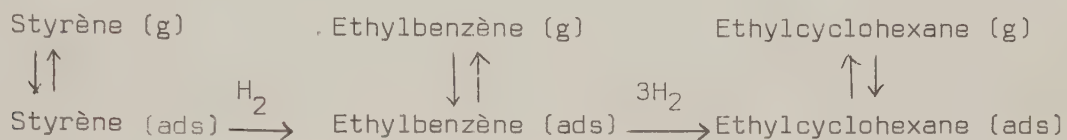


Figure 36 : Hydrogénation du styrène sur le noir de Pt

(10 torr styrène, 750 torr H_2)

Sélectivité initiale (en %) en éthylbenzène en fonction de la température

Ce raisonnement démontre la présence de l'éthylbenzène en phase adsorbée dans laquelle il se forme de toute manière, mais ne démontre pas la présence du styrène adsorbé qui pourrait réagir avec l'hydrogène adsorbé selon le mécanisme de RIDEAL. Néanmoins, le styrène (plus riche en électrons π que l'éthylbenzène) s'adsorbe plus fortement sur les métaux que l'éthylbenzène. Il est donc probable que l'hydrogénation du styrène se fait également en phase adsorbée suivant le mécanisme de LANGMUIR-HINSHELWOOD. Le schéma classique du type "rateau" peut alors être proposé :



Ce schéma ne préjuge en rien du mécanisme des réactions en phase adsorbée, qui peut être séquentiel, comme le signalent les travaux discutés dans le paragraphe I - 1.b.

Ainsi donc, cette étude de la sélectivité permet d'affirmer que les hydrogénations successives du styrène sont des réactions consécutives en phase adsorbée. Le mécanisme de l'hydrogénation du styrène est probablement celui de LANGMUIR-HINSHELWOOD. L'ordre 1 par rapport au styrène (dans le domaine de pressions partielles de 0 à 50 torr) trouvé au chapitre VII correspond probablement à la portion linéaire de l'isotherme de LANGMUIR sans qu'il soit possible de vérifier cette hypothèse par des expériences d'adsorption du styrène, les quantités adsorbées étant trop faibles du fait de la faible surface du catalyseur.

Le support de nylon joue aussi un rôle important dans les propriétés de sélectivité des catalyseurs étudiés dans ce travail. Alors que la sélectivité du nylon vis-à-vis de l'éthylbenzène dépasse 99 % dans tous les cas, la figure 36 montre qu'il n'en est pas de même pour le noir de platine. Pour ce solide, la sélectivité initiale en éthylbenzène mesurée dans le réacteur à agitation est portée en fonction de la température de la réaction. Le maximum de sélectivité obtenu est de 82,7 % à 205°C.

Il est donc clair que le support organique exerce une influence importante sur la sélectivité, aussi bien pour l'hydrogénation du styrène que pour celle du benzène ⁽¹⁴⁾.

VIII - 2. HYDROGENATION SELECTIVE DU CYCLOPENTADIENE

Il est relativement facile d'obtenir de bonnes sélectivités pour la réaction d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène. En effet, les données

thermodynamiques montrent qu'il est plus facile d'hydrogéner une double liaison qu'un noyau aromatique, stabilisé par son énergie de résonance.

Les nylons platinisés, capable de produire du cyclohexène dans l'hydrogénation du benzène (VI - 1) (avec une sélectivité de 30 %) sont donc sélectifs pour des réactions beaucoup plus délicates à mettre en oeuvre que la production de l'éthylbenzène, à partir du styrène.

Aussi, il a été choisi l'hydrogénation du cyclopentadiène en cyclopentène et en cyclopentane comme réaction test de cette sélectivité



Dans le domaine de température utilisé (jusqu'à 220°C) les énergies libres des hydrogénations du cyclopentadiène et du cyclopentène sont négatives. Les réactions inverses de déshydrogénation sont donc négligeables.

Cette réaction présente un intérêt pratique certain. De grandes quantités de cyclopentadiène sont produites à l'issue du reforming catalytique industriel des essences. Le cyclopentadiène est difficilement utilisable par l'industrie et il est préférable de l'hydrogéner sélectivement en cyclopentène, matière première entre autres pour la fabrication de différentes matières plastiques (nylon 5).

Toute cette étude a été effectuée avec le réacteur à agitation parfaite qui élimine tout transfert de masse et de chaleur et permet d'accéder à la vitesse chimique de la réaction quel que soit le taux de conversion. Ainsi, donc, l'influence réelle des pressions partielles des différents partenaires de la réaction peut être suivie.

VIII - 2.a) Résultats expérimentaux

Les expériences suivantes sont effectuées sur un catalyseur standard réduit dans H_2 à 225°C. Le saturateur est maintenu à 0°C, ce qui correspond à une pression partielle de cyclopentadiène de 150 torr⁽¹¹³⁾. Cet hydrocarbure est donc introduit dans le réacteur avec 610 torr de H_2 . Dans ces conditions, aucune dimérisation du cyclopentadiène n'est observée. Les hydrocarbures détectés sont uniquement le cyclopentadiène, le cyclopentène et le cyclopentane.

La figure 37 montre que la sélectivité vis-à-vis du cyclopentène (en %) à faible taux de transformation (vitesse initiale) augmente avec la température et elle est de 80 % à 225°C. Même dans ces conditions de température, pour des périodes supérieures à 24 h, le catalyseur reste non modifié.

La sélectivité à vitesse initiale à 225°C (exprimée sous forme du

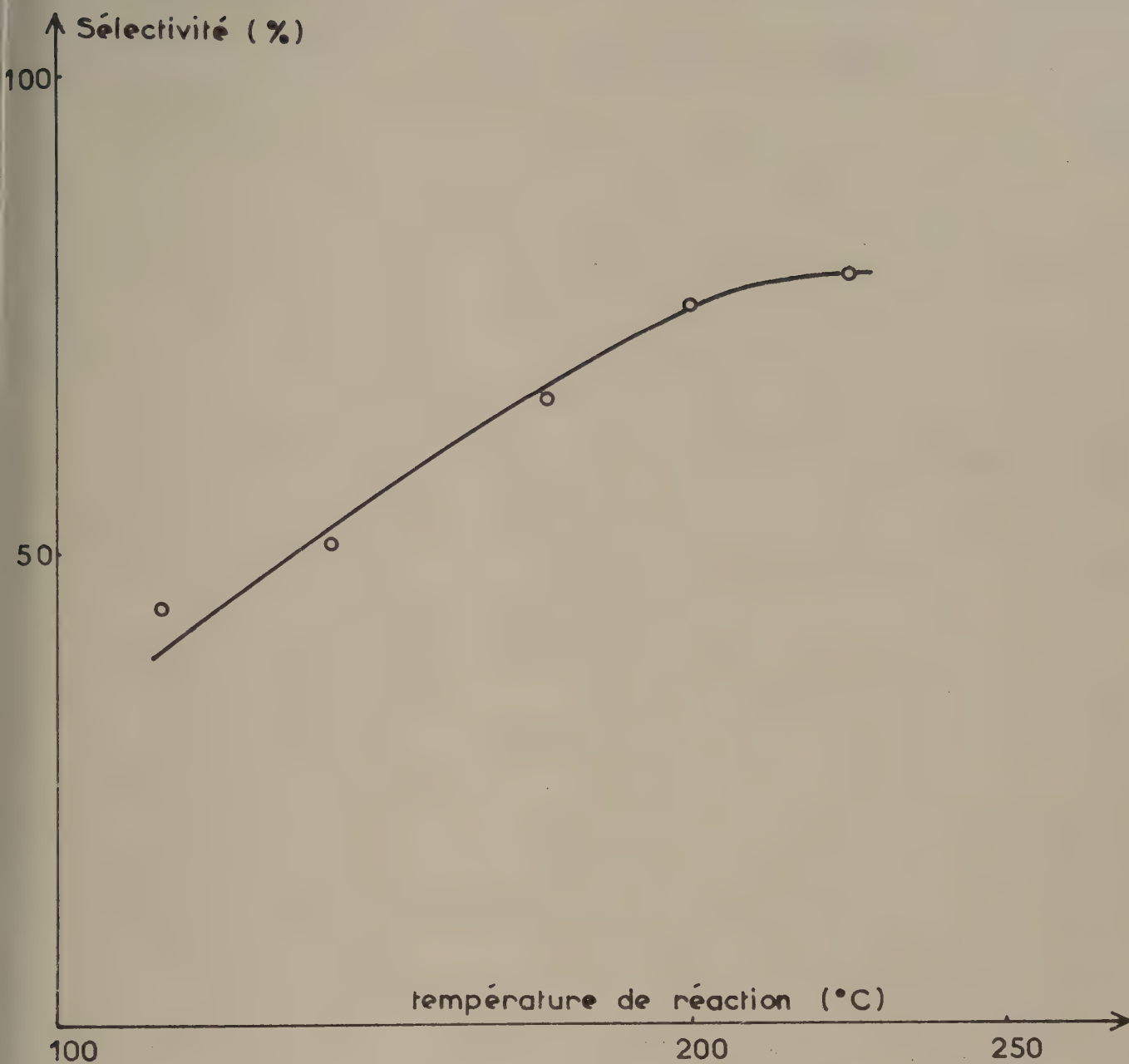


Figure 37 : Sélectivité initiale en cyclopentène en fonction de la température (catalyseur standard, pression de cyclopentadiène 150 torr, temps de contact 0,08 sec).

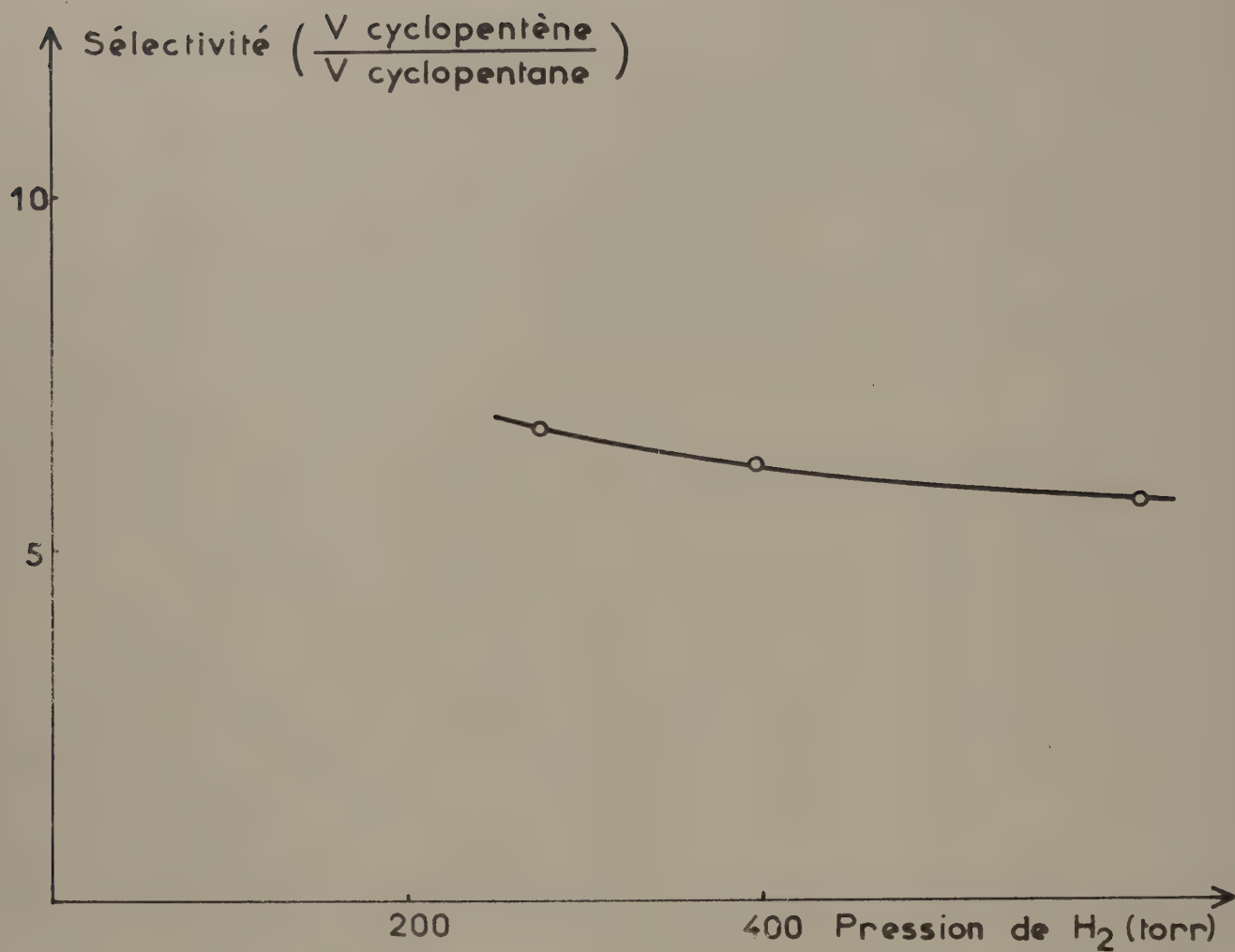


Figure 38 : Sélectivité initiale en fonction de la pression de H₂ (catalyseur standard, 225°C, 150 torr cyclopentadiène).

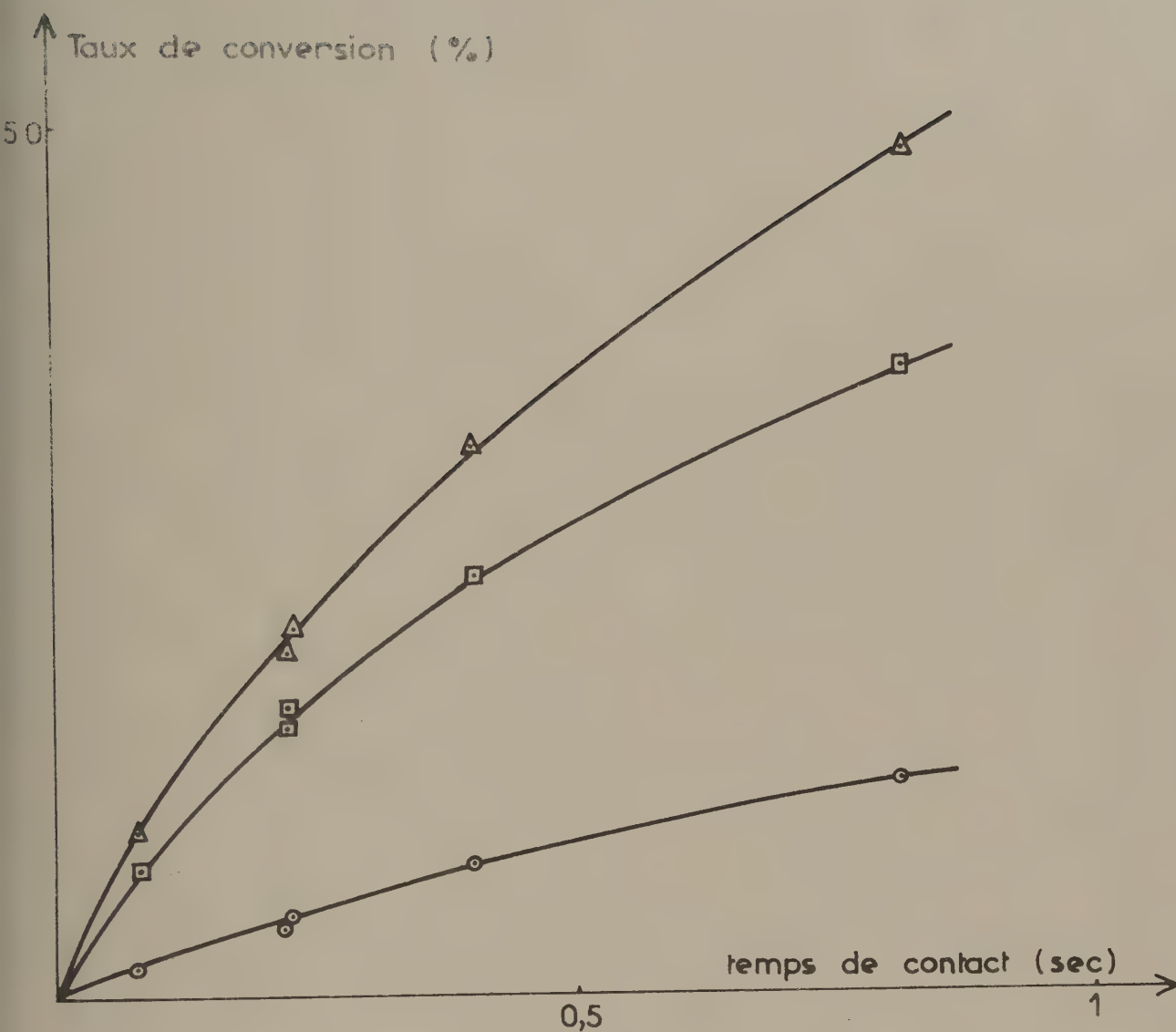


Figure 39 : Taux de conversion en fonction du temps de contact (catalyseur standard, 150 torr de cyclopentadiène, 227°C)

- ▲ consommation de cyclopentadiène
- ◻ formation du cyclopentène
- formation du cyclopentane

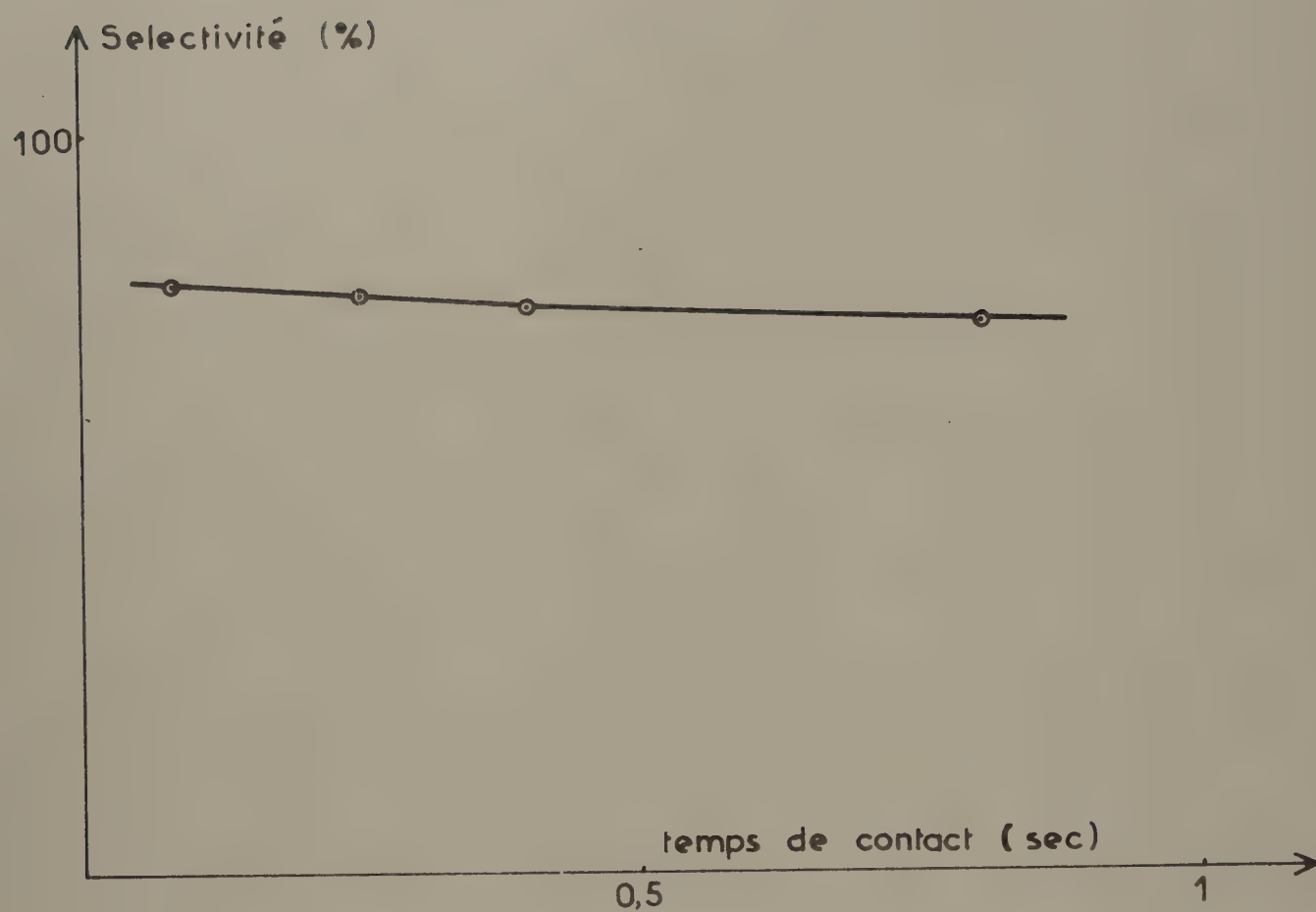


Figure 40 : Sélectivité (en %) en fonction du temps de contact.
(catalyseur standard, 150 torr de cyclopentadiène, 227°C)

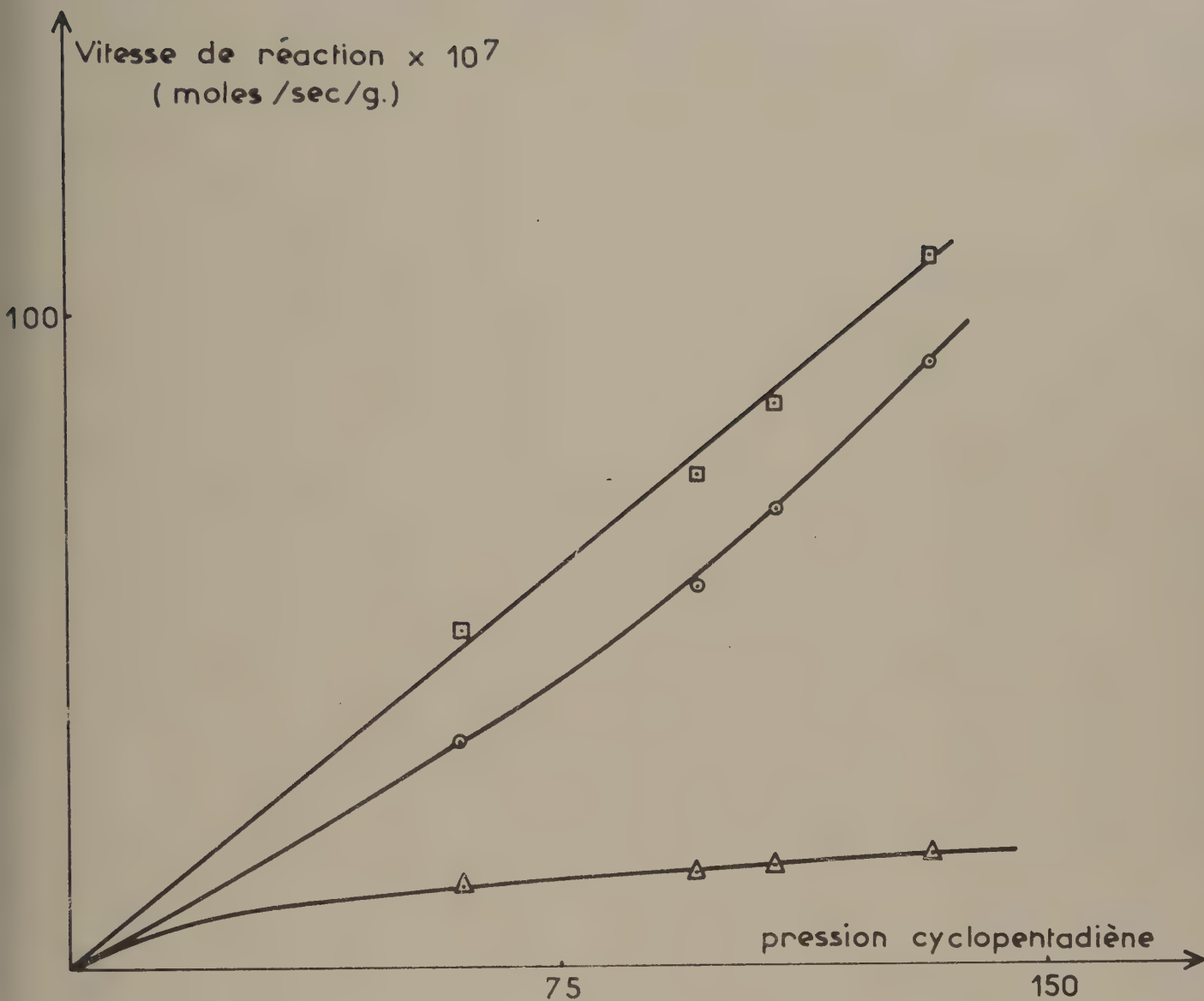


Figure 41 : Vitesse de réaction en fonction de la pression du cyclopentadiène pour différents temps de contact.

(catalyseur standard, 150 torr cyclopentadiène, 227°C).

- consommation cyclopentadiène
- production cyclopentène
- △ production cyclopentane

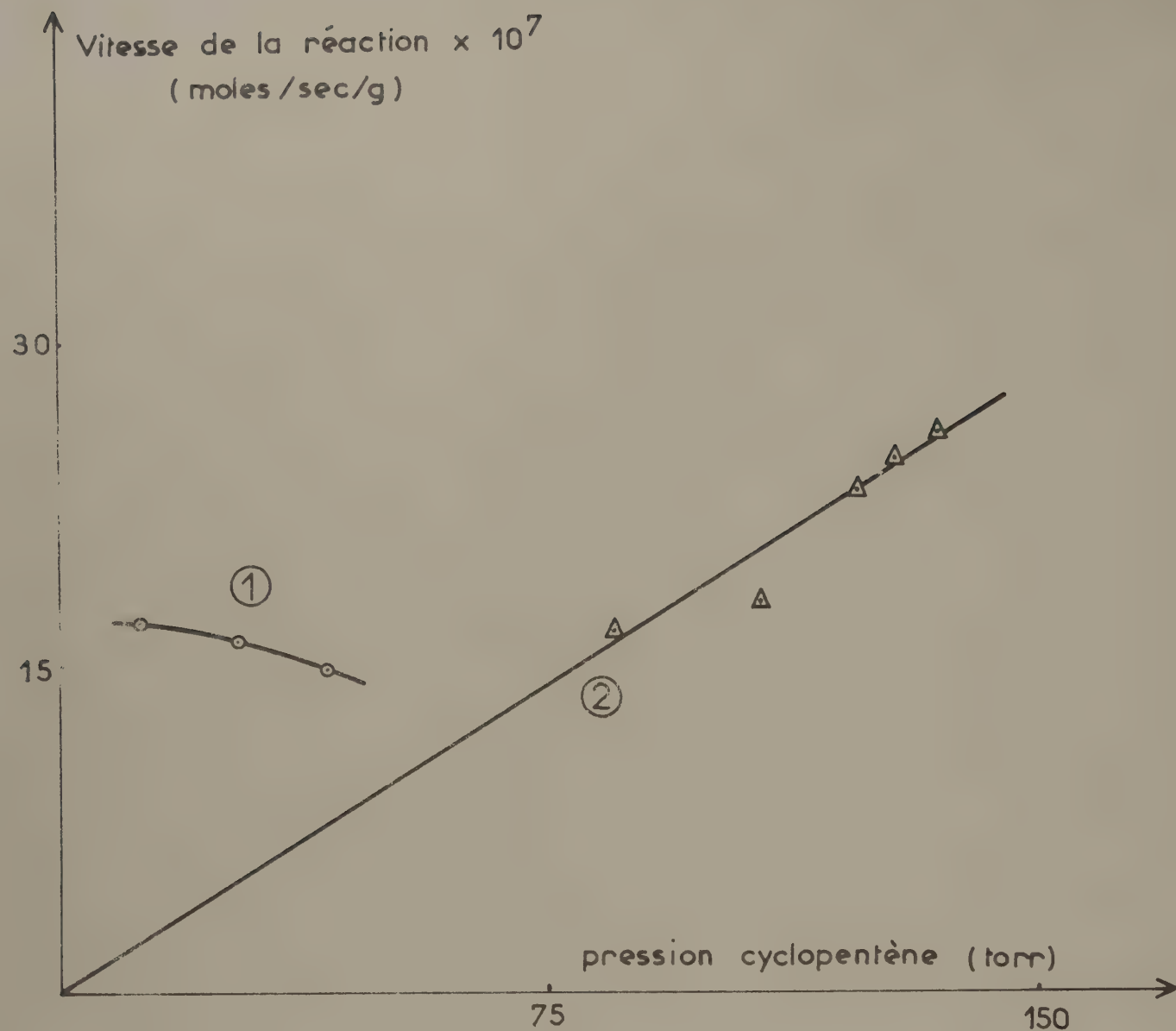


Figure 42 : Vitesse de formation du cyclopentane en fonction de la pression du cyclopentène (catalyseur standard, 227°C).

- 1 ○ à partir du cyclopentadiène (150 torr)
- 2 ▲ à partir du cyclopentène (150 torr)

rapport de la vitesse de formation du cyclopentène à la vitesse de formation du cyclopentane) augmente lorsque la pression d'hydrogène décroît (figure 38). Les expériences représentées dans les figures 37 et 38 traduisent les vitesses initiales, avec un faible temps de contact (0,08 sec.).

Lorsque le temps de contact augmente, le taux de conversion augmente (figure 39), mais la sélectivité (en %) varie peu (figure 40). Lorsque le temps de contact croît de 0,08 sec. à 0,82 sec., le taux de transformation totale du cyclopentadiène croît de 9 % à 49 % (figure 39 C), mais la sélectivité ne décroît que de 80 % à 74 % (figure 40). Le platine déposé sur polyamide est donc capable de fonctionner avec une très bonne sélectivité, même à fort taux de conversion.

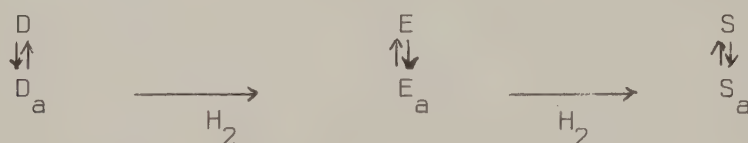
Puisque la réaction est faite avec le réacteur à agitation, les vitesses réactionnelles mesurées sont les vitesses chimiques réelles. Il est donc significatif de porter sur un graphique les vitesses de la réaction en fonction de la pression partielle du cyclopentadiène. La variation de ce paramètre est obtenue par une opération analogue à celle effectuée au paragraphe VII - 3.b (voir figures 29, 30 et 31), c'est-à-dire en faisant varier le taux de transformation. La figure 41 montre que l'ordre vis-à-vis de la disparition du réactif est l'unité pour la conversion globale du cyclopentadiène en cyclopentène et cyclopentane. Mais, il n'est pas possible d'affecter des ordres partiels pour les réactions de formation du cyclopentène et du cyclopentane. Ces deux paramètres dépendent aussi des équilibres d'adsorption-désorption des intermédiaires adsorbés et des vitesses relatives d'hydrogénation de ces intermédiaires adsorbés.

Dans la figure 42, courbe 1, la vitesse de formation du cyclopentane à partir du cyclopentadiène est portée en fonction de la pression partielle du cyclopentène formé intermédiairement dans le mélange réactionnel. La courbe 2 représente la variation de la vitesse de formation du cyclopentane à partir du cyclopentène en fonction de la pression partielle du cyclopentène. Ces deux expériences sont faites sur le même échantillon de catalyseur standard à 227°C et son activité n'est pas sensiblement modifiée du début à la fin de ces hydrogénations. Les variations des vitesses de réaction de la figure 42 sont obtenues en utilisant le réacteur à agitation et en faisant varier le taux de transformation, d'une manière analogue à celle décrite dans le paragraphe VII - 3.b.

La formation du cyclopentane à partir du cyclopentène (courbe 2) suit l'ordre 1 alors que la formation du cyclopentane à partir du cyclopentadiène (courbe 1) suit un ordre complexe par rapport au cyclopentène restant dans le mélange réactionnel.

Il est évident que l'hydrogénation sélective se fait avec un intermé-

médiaire adsorbé, sinon l'ordre serait également de 1 dans ce dernier cas. La pression partielle du cyclopentène formé intermédiairement n'est pas alors une variable indépendante dans la formation du cyclopentane à partir du cyclopentadiène, comme le schéma suivant le montre :

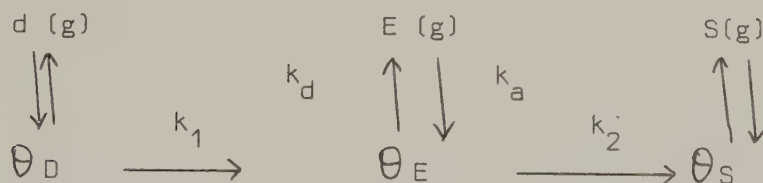


D représente le diène, E l'éthylénique et S l'hydrocarbure saturé. Les indices a représentent les états adsorbés.

Nous avons tenté de mettre en évidence et de comparer les adsorptions de ces hydrocarbures par injection sur une colonne remplie de 2 g. de catalyseur standard à 220°C. Mais, il n'a été décelé aucune adsorption. Le cyclopentadiène, le cyclopentène et le cyclopentane ont le même temps de rétention, que ce soit sur le catalyseur standard ou sur la même quantité de nylon pur. Ceci n'est pas étonnant, puisque l'ordre 1 par rapport à l'hydrocarbure réactif implique une adsorption faible (ou nulle dans le cas du mécanisme de RIDEAL) et de ce fait l'équilibre d'adsorption a des chances d'être réalisé rapidement.

VIII - 2.b) Conclusions

Les étapes importantes de la réaction peuvent être représentées de la manière suivante :



θ_D , θ_E et θ_S représentent les recouvrements en D, en E et en S sur la surface. D, E et S sont les hydrocarbures en phase gazeuse, dont les pressions partielles sont P_D , P_E et P_S , k_1 , k_2 , k_d et k_a sont les constantes de vitesse des étapes correspondantes.

La vitesse de transformation de D, $-\frac{dP_D}{dt}$ est proportionnelle à $k_1 \cdot \theta_D$ même si c'est l'adsorption de D qui est l'étape lente de cette transformation, en supposant que l'équilibre d'adsorption n'est pas réalisé. L'étape de désorption ainsi que l'adsorption de S sont aussi à négliger puisqu'il n'y a aucune inhibition par les produits de la réaction (figure 41). Enfin, l'ordre unité trouvé par rapport à D (figure 41) montre que $\theta_D \ll 1$. De même, l'ordre 1

par rapport au cyclopentène (figure 42) indique au $\theta_E \ll 1$ et finalement l'absence d'inhibition par le cyclopentane montre que $\theta_S \ll 1$. Il ne saurait donc y avoir de concurrence d'adsorption entre ces hydrocarbures. Par ailleurs, les résultats obtenus dans le paragraphe VII - 3 montrent que, au-dessus de 160°C, lorsque le recouvrement en H_2 diminue (ordre positif fractionnaire), le recouvrement en styrène reste faible (ordre unité). Il semble donc que la compétition d'adsorption entre H_2 et les hydrocarbures n'intervienne pas, sinon, l'ordre par rapport au styrène devrait être compris entre 0 et 1.

Nous avons alors :

$$-\frac{dP_D}{dt} = k_1 \cdot \theta_D \cdot \theta_H \quad (1)$$

$$\frac{dP_E}{dt} = k_d \theta_E - k_a P_E \quad (2)$$

$$\frac{dP_S}{dt} = k_2 \cdot \theta_E \cdot \theta_H \quad (3)$$

La sélectivité S exprimée sous forme du rapport est :

$$S = \frac{dP_E}{dP_S}$$

En faisant le rapport des équations (2) et (3), il vient :

$$S = \frac{k_d \cdot \theta_E - k_a P_E}{k_2 \theta_E \cdot \theta_H} \quad (4)$$

Lorsque le taux de conversion augmente le terme $k_a P_E$ augmente et la sélectivité vis-à-vis du cyclopentène diminue. C'est ce que vérifie la figure 40.

A vitesse initiale, le taux de conversion est faible, il y a peu de cyclopentène dans le mélange et le terme $k_a P_E$ peut être négligé.

$$S_o = \frac{k_d}{k_2 \theta_H} \quad (5)$$

A forte pression d'hydrogène, $\theta_H = 1$ et la sélectivité initiale ne dépend que du rapport $\frac{k_d}{k_2}$. Les nylons platinisés sont très sélectifs à toute température. En dessous de 160°C, l'ordre par rapport à H_2 est nul et $\theta_H = 1$. La sélectivité particulière des nylons platinisés provient donc du fait que le rapport $\frac{k_d}{k_2}$ est grand, c'est-à-dire que la vitesse de désorption de l'intermédiaire (et de ce fait l'établissement de l'équilibre d'adsorption-désorption du cyclopentène) est bien supérieure à la vitesse de transformation de cet intermédiaire adsorbé E_a en produit saturé S. Lorsque la tempéra-

ture augmente, la sélectivité initiale augmente (figure 38) ce qui provient du fait que θ_H diminue au-dessus de 160°C, et sans doute aussi de ce que le rapport $\frac{k_d}{k_2}$ augmente.

La figure 39 rend compte de l'augmentation de la sélectivité lorsque P_{H_2} diminue, c'est-à-dire lorsque $\frac{1}{\theta_H}$ augmente (équation 5).

A l'état stationnaire, θ_E est constant :

$$\frac{d\theta_E}{dt} = 0$$

$$\text{Or } \frac{d\theta_E}{dt} = k_1 \theta_D \theta_H + k_a \cdot P_E - k_d \cdot \theta_E - k_2 \cdot \theta_E \theta_H$$

Nous pouvons en tirer θ_E :

$$\theta_E = \frac{k_1 \theta_D \theta_H + k_a P_E}{k_d + k_2 \theta_H} \quad (5)$$

Reportons cette valeur de θ_E dans l'équation (3) :

$$\frac{dP_S}{dt} = \frac{k_2 k_1 \theta_D \theta_H + k_2 k_a P_E}{k_d + k_2 \theta_H} \cdot \theta_H$$

En reportant (1) dans cette équation :

$$\frac{dP_S}{dt} = \frac{k_2 \left(-\frac{dP_D}{dt} \right) + k_2 k_a P_E}{\frac{k_d}{\theta_H} + k_2} \quad (6)$$

La vitesse décroissante de formation du cyclopentane S à partir du cyclopentadiène D est portée en fonction de la pression croissante du cyclopentène E dans le réacteur à agitation dans la figure 42 (courbe 1). Les pressions croissantes de E sont obtenues en augmentant le temps de contact et par conséquent le taux de conversion.

Dans ces conditions, l'équation (6) montre que $\frac{dP_S}{dt}$ ne dépend pas seulement de P_E , mais encore de $-\frac{dP_D}{dt}$ et de θ_H . Lorsque P_E augmente, c'est-à-dire lorsque le taux de conversion augmente, la vitesse de consommation du cyclopentadiène $-\frac{dP_D}{dt}$ diminue, puisque cette vitesse est d'ordre 1 par rapport au cyclopentadiène dont la pression diminue. D'autre part, par suite de la consommation d'une certaine quantité d'hydrogène, la pression de H_2 diminue, donc θ_H diminue.

Ainsi donc, lorsque le taux de conversion augmente, les diminutions de ces deux facteurs ($-\frac{dP_D}{dt}$ et θ_H) entraînent une diminution de $\frac{dP_S}{dt}$, malgré

l'augmentation de P_E . C'est ce que traduit la courbe 1 de la figure 42.

Au contraire, la loi de formation directe du cyclopentane S' à partir du cyclopentène E' utilisé directement comme réactif, représentée par la courbe 2 de la figure 42 peut se calculer à partir du schéma suivant :



$$\frac{d\theta'_E}{dt} = k_a \cdot P'_E - k_d \cdot \theta'_E - k_2 \theta'_E \theta_H = 0$$

Il vient :

$$\theta'_E = \frac{k_a P'_E}{k_d + k_2 \theta_H}$$

et

$$\frac{dP'_S}{dt} = \frac{k_2 k_a P'_E}{\frac{k_d}{\theta_H} + k_2} \quad (7)$$

Si les variations de θ_H sont négligeables, $\frac{dP'_S}{dt}$ est proportionnel à P'_E , comme c'est le cas dans la courbe 2 de la figure 42.

Ainsi donc, des considérations sur le mécanisme de la réaction peuvent rendre compte des propriétés de sélectivité des nylons platinisés, pour lesquels le rapport $\frac{k_d}{k_2}$ (équation (5)) est plus élevé que pour les catalyseurs au platine sur supports minéraux conventionnels.

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES

Le présent travail concerne l'étude de la préparation et des propriétés de catalyseurs au platine déposé sur polyamide 66.

Différents auteurs ^(10, 11, 12, 13, 46, 48, 49, 59) avaient mis en évidence l'intérêt que présentent les catalyseurs métalliques déposés sur un support organique. HARRISON et RASE ⁽¹⁴⁾ ont découvert les propriétés inhabituelles d'hydrogénation sélective vis-à-vis du benzène, du platine déposé sur nylon.

Nous avons repris cette étude en utilisant le nylon 66 comme support et en essayant de relier les propriétés catalytiques du solide à ses propriétés physicochimiques. Les résultats obtenus montrent que les catalyseurs préparés sont peu différents de ceux utilisés par HARRISON et RASE, mais l'interprétation de ces auteurs concernant la dispersion du platine n'est pas confirmée.

L'imprégnation du polymère par une solution aqueuse d'acide chloroplatinique conduit à la formation d'un complexe stable entre le platine et le nylon, mais la structure de ce complexe n'a pu être élucidée. Le platine complexé se trouve donc sans doute monoatomiquement dispersé au sein du polymère, mais il est inactif dans la réaction d'hydrogénation du styrène à 50°C.

Le processus de préparation en phase aqueuse provoque une pénétration importante du platine dans la masse du nylon et une faible fraction seulement de ce platine se trouve en surface et devient active en catalyse après réduction. Ceci explique la faible activité des nylons platinisés, bien que des quantités importantes de platine puissent être fixées globalement. Néanmoins, nous avons pu préparer à partir de solutions organiques de H_2PtCl_6 des catalyseurs où le platine semble être beaucoup plus accessible, car se trouvant essentiellement à la surface des grains de nylon.

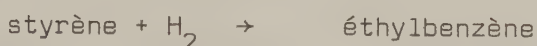
L'activité catalytique dans l'hydrogénation du styrène apparaît après un traitement dans l'hydrogène à 120°C et elle n'est pas modifiée par des températures d'activation comprises entre 120 et 220°C. Nous avons pu établir que cette activation peut aussi bien être produite par le support. Le complexe de platine est alors réduit à l'état de platine métallique dont la taille des cristallites, déterminée par diffraction de rayons X et par microscopie électronique est relativement hétérodispersée (de 10 Å au moins à 150 Å). Cette réduction s'accompagne d'une dégradation partielle du polymère avec dégagement de NH_4Cl et d'individualités hydrocarbonées.

Il a été mis au point une méthode de mesure inspirée de la méthode de titration de BOUDART ⁽⁹⁶⁾ pour déterminer les très faibles surfaces métalliques. Ces mesures ont montré que la titration par H_2 de O_2 adsorbé sur Pt procède d'une manière très différente de celle des catalyseurs métalliques conventionnels. En particulier, une grande partie de l'hydrogène semble se chimisorber entre 100 et 200°C de manière lente et réversible et les mesures de surfaces métalliques sont entachées d'erreur. Cependant, il semble que les activités catalytiques des différents solides sont proportionnelles à la surface du platine métallique accessible.

En utilisant ce résultat, nous avons pu relier l'activité catalytique et le taux de platine déposé aux conditions de préparation du catalyseur. Les variations de ces propriétés d'un solide à l'autre s'interprètent facilement en considérant que H_2PtCl_6 en solution aqueuse se conduit envers le nylon 6 comme un véritable colorant et que d'autre part, dans un milieu peu acide, H_2PtCl_6 est hydrolysé. Ces interprétations sont confirmées par l'étude au microscope électronique des coupes de grains de catalyseur.

Nous avons imaginé, construit et mis au point un nouveau type de réacteur dynamique à agitation parfaite. L'agitation est fournie par une pompe à soufflets en téflon. Ce réacteur permet de déterminer la vitesse réelle de la transformation chimique quel que soit le taux de conversion.

L'étude cinétique de la réaction :



a été conduite dans ce réacteur. L'équation cinétique complète au-dessous de 160°C est :

$$v = k \cdot P_{\text{styrène}}$$

Au-dessus de 160°C, elle est :

$$v = k \cdot P_{\text{styrène}} \frac{k_{H_2} \cdot P_{H_2}}{1 + k_{H_2} \cdot P_{H_2}}$$

L'étude de ces équations conduit à admettre que l'hydrogène s'adsorbe sur le catalyseur suivant l'isotherme de LANGMUIR, à saturation au-dessous de 160°C, de manière partielle au-dessus de 160°C. L'étude de la transformation ultérieure de l'éthylbenzène en éthylcyclohexane permet d'affirmer que l'hydrocarbure réagit en phase adsorbée et que l'ordre 1 par rapport

au styrène correspond à la portion linéaire de l'isotherme de LANGMUIR. A l'inverse des catalyseurs minéraux métalliques, l'adsorption est forte pour l'hydrogène au-dessous de 160°C, mais elle est faible pour l'hydrocarbure et il n'y a donc pas de concurrence d'adsorption entre les réactifs.

Le support de nylon confère au platine une sélectivité que ce métal ne possède pas habituellement. L'hydrogénation du benzène conduit en effet à la formation d'un mélange de cyclohexane et de cyclohexène ; l'hydrogénation du styrène s'arrête au stade de l'éthylbenzène. L'étude de l'hydrogénation du cyclopentadiène a montré que le nylon platinisé est très sélectif pour la production du cyclopentène. Cette sélectivité est due au fait que la constante de vitesse de désorption du cyclopentène adsorbé est très supérieure à la constante de vitesse de transformation du cyclopentène adsorbé en cyclopentane.

En conclusion, il apparaît que le platine est fortement influencé par le support de polyamide, mais il n'a pas été possible de déterminer de manière certaine quelle est la nature de cette influence.

Plusieurs effets de support sont possibles dans le cas présent en particulier l'effet de dispersion du métal et l'effet de contact métal-support (voir introduction).

Pour HARRISON et RASE ⁽¹⁴⁾, c'est l'effet de contrôle de la taille des cristaux qui est à l'origine de la sélectivité du nylon platinisé. D'après ces auteurs, le platine est monoatomiquement dispersé sur les groupes amides du polymère (fig. 1). Ceci nous semble tout-à-fait improbable. En effet, nous avons mis en évidence la présence de nombreuses cristallites de Pt métallique de dimensions polyatomiques. De plus, nous avons montré (paragraphe IV - 3) que le platine métallique ne pouvait exister à l'état monoatomique. L'hypothèse de la monodispersion du platine actif n'est vraisemblable que si celui-ci se trouve fortement lié au support et n'est donc pas métallique.

L'effet de contact semble plus probable. Il peut s'exercer de plusieurs manières.

a) A côté du métal peut exister du platine non réduit, actif, lié chimiquement au support et par conséquent monodispersé. La dispersion parfaite et les propriétés de ce platine lié seraient à l'origine des propriétés particulières des nylons platinisés qui se situeraient ainsi dans un domaine intermédiaire entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. Une telle possibilité a été signalée pour PdCl_2 déposé sur des résines échangeuses d'ions ⁽⁴⁶⁾.

Cette interprétation n'est pas à exclure dans le cas présent, mais elle semble cependant improbable. Une activation est en effet nécessaire pour rendre le solide actif et cette activation provoque l'apparition de platine

métallique. Bien que nous n'ayons pu mesurer le taux de réduction, il semble que l'activité de différents solides soit proportionnelle à la surface métallique et cette activité est constante pour une température d'activation comprise entre 120 et 220°C. Il est donc logique de penser que la catalyse est produite uniquement par le platine métallique.

b) Le nylon exerce une influence sur l'environnement électronique du platine, sans toutefois le démétalliser entièrement. TYURENKOVA, étudiant l'hydrogénation de composés insaturés sur Pd et Pt déposés sur différents polymères (49 à 58) suppose que le nuage électronique est déformé par les groupes polaires du polymère, ce qui modifierait les propriétés catalytiques de l'ensemble.

Dans le cas présent, le support de polyamide est un donneur d'électrons. Il est possible que la sous-couche électronique du platine soit plus ou moins partiellement saturée par les électrons provenant du support. Les propriétés catalytiques du platine seraient modifiées, et en particulier les équilibres d'adsorption-désorption des hydrocarbures seraient déplacés vers la désorption. Ainsi pourrait être expliqué le faible recouvrement de la surface catalytiquement active par les hydrocarbures. De plus, la sélectivité initiale, relative à la production du composé intermédiaire dans les réactions d'hydrogénations successives, est égale à $-\frac{k_d}{k_2 \cdot \theta_H}$ (voir équation (5) du paragraphe VIII - 2.b). Cette sélectivité serait augmentée par rapport à celle du platine déposé sur les supports minéraux conventionnels, du fait de la modification des équilibres d'adsorption-désorption, en raison de l'augmentation relative du terme k_d .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.E. GERMAIN, Catalyse hétérogène, Ed. Dunod, Paris, 1959.
J.E. GERMAIN, Bull. Soc. Chim. Fr., 1966, 22.
- (2) M. BOUDART, Adv. Catalysis, 1969, 20, 153.
- (3) S.Z. ROGINSKII et MM. SAKHAROV, Russ. J. of Phys. Chem. 1968, 42, 696.
- (4) G.K. BORESKOV, N.P. KEIER, L.F. RUBTSOVA et E.G. RUKHADZE, Dokl. Akad. Nauk. S.S.R., 1962, 144, 1069.
- (5) N.P. KEIER, Proceeding of the third International Congress on Catalysis, Butterworth Ed., Amsterdam, 1965, p. 1021.
- (6) M. HATANO, M. MICHIO, Y. NOSAWA, Kogyo Kagaku Zhasshi, 1969, 72, 431.
- (7) M. EFIMOV et G. KHIIDEKEL, Izv. Akad. Nauk S.S.R., Ser. Khim, 1969, 4, 855.
- (8) J. MANASSEN, Chim. Ind. (Milan) 1969, 51, 1058.
- (9) W.O. HAAG, Belgian Patent 1968, 721 686.
- (10) A. AKAMATSU, Y. IZUMI et S. AKABORI, Bull. Chem. Soc. Japan, 1961, 34, 1067.
- (11) S. AKABORI, Y. IZUMI, Y. FUJII et S. SAKURAI, Nature, 1956, 178, 323.
- (12) Y. IZUMI, Bull. Chem. Soc. Japon, 1959, 32, 932, 936 et 942.
- (13) A. AKAMATSU, Y. IZUMI et S. AKABORI, Bull. Chem. Soc. Japan, 1962, 35, 1706.
- (14) D.P. HARRISON et H.F. RASE, Ind. Eng. Chem., Fund., 1967, 6, 161.
D.P. HARRISON, Ph. Dissertation, Austin (Texas), 1966.
- (15) W.F. MADDEN et C. KEMBALL, J. Chem. Soc., 1961, 302.
- (16) F. HARTOG et P. ZWIETERING, J. of Catalysis, 1963, 2, 79.
S. SIEGEL, V. KU, W. HALPERN, J. of Catalysis, 1963, 2, 348.
- (17) J. MÜLLER, Rev. Pure and Appl. Chem., 1969, 19, 151.
- (18) P.C. ABEN, J. C. PLATEUW, B. STOUTHAMER, 4e Cong. Int. sur la Catalyse, Moscou, 1968, 31.
- (19) T.A. DORLING et R.L. MOSS, J. Catalysis 1966, 5, 111.
- (20) G.M. DIXON et R. SINGH, Trans. Farad. Soc., 1969, 65, 1128.
- (21) R. MUTIN, J.M. BASSET, M. PRETTRE, C.R. Acad. Sci., Sér. C, 1971, 1704.
- (22) O.M. POLTORAK et V.S. BORONIN, Zh. Fiz. Khim. 1965, 39, 1476 et 2491.
- (23) Ibid., 1966, 40, 2671.
- (24) Ibid., 1966, 40, 2990.
- (25) A.N. MITROFANOVA, V.S. BORONIN, O.M. POLTORAK, Vestn. Mosk. Univ., Ser. Khim., 1967, 1, 95.
- (26) M.N. DIMITRIENKO, V.S. BORONIN, O.M. POLTORAK, Ibid., 1966, 6, 106.
- (27) G.K. BORESKOV et V.S. CHESALOVA, Zh. Fiz. Khim., 1956, 30, 2560.

- (28) Y. BARBAUX, B. ROGER, J.P. BEAUFILS et J.E. GERMAIN, J. Chim. Phys. 1970 67, 1036 et 1041.
- (29) J.L. BOUSQUET, Thèse Lyon 1970.
- (30) M. BOUDART, A. ALDAG, J.E. BENSON, N.A. DOUGHARTY, J. of Catalysis 1966, 6, 92.
- (31) J. DUBIEN, L. de MOURGUES, Y. TRAMBOUZE, Bull. Soc. Chim. Fr., 1967, 114.
- (32) F.G. GAULT, C.R. Acad. Sci., 1957, 245, 1620.
- (33) J.W. HIGHTOWER et C. KEMBALL, J. of Catalysis, 1965, 4, 363.
- (34) R. VAN HARDEVELD et A. VAN MONTFOORT, 4e Cong. Int. sur la Catalyse, Moscou, 1968, 70.
- (35) M. BOUDART, A. ALDAG, L.D. PTAK et J.E. BENSON, J. of Catalysis, 1968, 11, 35.
- (36) F. FIGUERAS, B. MENCIER, L. de MOURGUES, C. NACCACHE, Y. TRAMBOUZE, J. of Catalysis, 1970, 19, 315.
- (37) G.C. BOND, 4e Cong. Int. sur la Catalyse, Moscou, 1968, 67.
- (38) G.C. BOND, Catalysis by metals, Academic Press, London, 1962.
- (39) J.E. GERMAIN, Catalytic Conversion of Hydrocarbons, Academic Press, London, 1969.
- (40) E.K. RIDEAL, G.H. TWIGG, Proc. Roy. Soc. A, 1939, 171, 55.
- (41) G. PAJONK et S.J. TEICHNER, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 3847.
- (42) R. LAKHMANAN et D. ROULEAU, J. Appl. Chem., 1970, 20, 312.
- (43) J.E. GERMAIN, R. MAUREL, Y. BOURGEOIS et R. SINN, J. Chim. Phys., 1963, 60, 1219 et 1227.
- (44) J. BLOCK, 4e Cong. Int. sur la Catalyse, Moscou, 1968, 2.
- (45) P.B. WELLS, Platinum Metals Review, 1963, 7, 18.
- (46) R. LINARTE LAZCAND, Thèse Lyon, 1971.
- (47) Brevets français n° 158 3594, 158 3593 et 158 3037.
- (48) W.P. DUNWORTH et F.F. NORD, Adv. Catalysis, 1954, 6, 125.
- (49) D.V. SOKOL'SKII, O.A. TYURENKOVA, V.A. DASHEVSKII et E.I. SELIVERS TOVA, Kin. i Kat., 1966, 7, 1032.
- (50) O.A. TYURENKOVA et L.A. CHIMAROVA, Russ. J. of Phys. Chem., 1970, 44, 1289.
- (51) O.A. TYURENKOVA, Ibid., 1969, 43, 1167.
- (52) O.A. TYURENKOVA et L.A. CHIMAROVA, Ibid., 1970, 44, 208.
- (53) O.A. TYURENKOVA, Ibid., 1969, 43, 69.
- (54) O.A. TYURENKOVA, D.V. SOKOL'SKII et L.A. CHIMAROVA, Ibid., 1969, 43, 650.
- (55) O.A. TYURENKOVA et L.A. CHIMAROVA, Ibid., 1970, 44, 48.
- (56) O.A. TYURENKOVA et S.F. LANKIN, Ibid., 1969, 43, 76.
- (57) O.A. TYURENKOVA et V.P. ZHAKIN, Ibid., 1970, 44, 210.
- (58) O.A. TUYRENKOVA et V.E. VOLKOVA, Ibid., 1969, 43, 1587.

- (59) K. HARADA et T. YOSHIDA, *Naturwissenschaften*, 1970, 57, 131.
- (60) TRAPNELL, *Adv. Catalysis*, 1951, 3, 1.
- (61) S.G. FEDORKINA, G.I. EMEL'YANOVA, N.I. KOBOZEV, *Vestn. Moskov Univ.*, Ser. Khim., 1970, 25, 350.
- (62) M.T. VAINCHTOCK, P. VERGNON, F. JUILLET et S.J. TEICHNER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1967, 2806.
- (63) G.M. SCHWAB et E. SCHWAB AGALLIDIS, *Ber.*, 1943, 76, 1228.
- (64) M.I. TEMKIN, *Kin. i Katal.*, 1962, 3, 448.
- (65) G.K. BORESKOV, M.G. SLINKO et A.G. FILLIPPOVA, *Dokl. Akad. Nauk S.S.R.*, 1953, 92, 353.
- (66) J.B. BUTT, *Northwester University*, Nov. 1970.
- (67) J.R. BERNARD et S.J. TEICHNER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1969, 3798.
- (68) J. TRANCHANT, *Chromatographie en phase gazeuse*, Masson, Paris, 1968.
- (69) A. HAUSEN et H.L. GRUBER, *J. of Catalysis*, 1971, 20, 97.
- (70) F. FIGUERAS-ROCA, L. de MOURGUES, Y. TRAMBOUZE, *J. of Gas Chrom.* 1968, 6, 161.
- (71) G. EL SHOBAKY, P.C. GRAVELLE, S.J. TEICHNER, Y. TRAMBOUZE, P. TURLIER, *J. Chim. Phys.*, 1967, 64, 310.
- (72) B. POMMIER, F. JUILLET, S.J. TEICHNER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972 (à paraître)
- (73) M. BOUDART, communication personnelle.
- (74) B. VILLEMIN, Thèse Lyon, à paraître.
- (75) R. MAUREL, 1er Colloque franco-polonais sur la Catalyse, 1967.
P. VACHERON, Thèse Poitiers (1970).
- (76) A.A. BALANDIN, *Scientific selection of catalysts*, Academy of Sciences of the U.S.S.R., p. 180, Israël program. for scientific translations, Jerusalem, 1968.
- (77) W.G. YOUNG, R.L. MEIER, J. VINOGRAD, H. BOLLINGER et S.L. LINDE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 60, 2046.
- (78) S.V. LEBEDEV et A.I. YAKUBCHIK, *Russ. J. of Phys. Chem.*, 1928, 60, 793.
- (79) L.K. FREIDLIN et B.D. POLKOVNIKOV, *Dokl. Akad. Nauk S.S.R.*, 1957, 112, 83.
- (80) Brevet britannique n° 919 702.
- (81) D.A. DOWDEN et P.W. REYNOLDS, *Trans. Farad. Soc.*, 1950, 8, 187.
- (82) P.W. REYNOLDS, *J. Chem. Soc.*, 1950, 265.
- (83) M. KOSHI, I. TERANISHI, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 1970, 73, 652.
- (84) F.B. SANDELL, *Colorimetric determination of traces of metals*, Interscience Publishers, New-York (1959).
- (85) R.W. MAATMAN et C.J. ADDINK, *J. of Catalysis*, 1969, 15, 210.
- (86) D.B. BROWN, R.D. BURBANK et M.B. ROBIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 2895.

- (87) C.W. BUNN et E.V. GARNER, Proc. Roy. Soc. A, 1947, 189, 39.
- (88) B. MILICEVIC, Textilveredlung, 1968, 3, 607.
- (89) G. SCHETTY, J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, 71, 705.
- (90) G. EDEL, H. ETIENNE, Bull. I.T. Fr., 1969, 23, 343.
- (91) L.H. REYERSON et L.E. PETERSON, J. Phys. Chem., 1956, 60, 1172.
- (92) G. EDEL et H. ETIENNE, Bull. I.T. Fr., 1970, 24, 23.
- (93) J.W. MELLOR, Inorganic and theoretical chemistry, vol. XVI, London.
- (94) H. CHARCOSSET, D. BARTHOMEUF, R. NICOLOVA, A. REVILLON, L. TOURNAYAN, Y. TRAMBOUZE, Bull. Soc. Chim. Fr., 1967, 4555.
- (95) H.L. GRÜBER, J. Phys. Chem., 1962, 66, 48.
- (96) J.E. BENSON et M. BOUDART, J. of Catalysis, 1965, 4, 705.
- (97) J. FUSY, J.J. EHRARDT, A. CASSUTO, Colloq. Inst. C.N.R.S., 1970, 187, 163.
- (98) G.R. WILSON et W.K. HALL, J. of Catalysis, 1970, 17, 190.
- (99) L. SPENADEL et M. BOUDART, J. Phys. Chem., 1960, 64, 204.
- (100) O. BEECK, Adv. Catalysis, 1950, 2, 151.
- (101) D.E. MEARS et R.C. HANSFORD, J. of Catalysis, 1967, 9, 125.
- (102) A.F. BENTON, J. Am. Chem. Soc., 1926, 48, 1850.
- (103) G.K. BORESKOV et A.P. KARNAUKHOV, Zh. Fiz. Khim., 1952, 26, 1814.
- (104) M.A. VANNICE, J.E. BENSON et M. BOUDART, J. of Catalysis, 1970, 16, 348.
- (105) H.L. GRÜBER, Anal. Chem., 1962, 34, 1829.
- (106) C.S. BROOKS et V.J. KEHRER, Anal. Chem., 1969, 41, 103.
- (107) G. WEIDENBACH et H. FÜRST, Chem. Technik, 1963, 15, 589.
- (108) J.G. BLACKER et D. PATTERSON, J. Soc. Dyers and Colourists, 1969, 85, 545.
- (109) T. IIJIMA et S. IKEDA, Angew. Makrom. Chem., 1970, 14, 177.
- (110) G.A. MARTIN, G. DALMAI-IMELIK, B. IMELIK, 2e Int. Symp. on adsorption-desorption phenomena, Florence 1971.
- (111) S.Y. ELOVITCH et G.M. ZHABROVA, Russ. J. Phys. Chem., 1945, 19, 239.
- (112) E.A. STOLGAROV et O.M. TODOS, Z. Fiz. Khim., 1952, 26, 80.
- (113) B.S. HULL, A.F. REID, A.G. TURBULL, Aust. J. Chem., 1965, 18, 249.
- (114) P.A. COMPAGNON, Thèse en cours.
- (115) S. TEICHNER, J. of Catalysis, 4, 724.

Vu.

es membres du jury :

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.
de

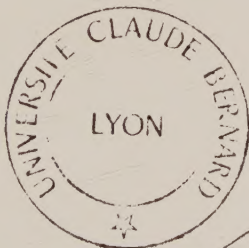
CHIMIE-BIOCHIMIE

MM. TEICHNER
GERMAIN
PRETTRE
TRAMBOUZE
CHAMBION

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 25 février 1972

Le Président de l'Université
Claude Bernard,



J. BOIDIN

